Münster i/W. 1934. No 60 Phil. Diss

Untersuchungen über die katalytische Reduktion und Aminierung von Steinkohlenteerphenolen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

an der Hohen Philosophischen

und Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Westfälischen Wilhelms-Universität

zu Münster

vorgelegt von

Karl Wiedeking

aus Mülheim-Ruhr.

1934

Herm. Prinz, Bückeburg

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Dezember 1933

Dekan: Herr Prof. Dr. A. Eitel

Referent: Herr Geheimrat Prof. Dr. R. Schenck.

Diese Arbeit erscheint zum Teil in der Zeitschrift Brennstoff-Chemie.

Untersuchungen über die katalytische Reduktion und Aminierung von Steinkohlenteerphenolen.

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
an der Hohen Philosophischen
und Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität
zu Münster

vorgelegt von

Karl W i e d e k i n g
aus Mülheim-Ruhr.

1934

Herm. Prinz,
Bückeburg.

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Dezember 1933

Dekan: Herr Prof. Dr. A. Eitel

Referent: Herr Geheimrat Prof. Dr. R. Schenck.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Diese Arbeit erscheint zum Teil in der Zeitschrift Brennstoff-Chemie.

Inhaltsverzeichnis.

Teil I.

Untersuchungen über die katalytische Reduktion der Phenole zu Benzolkohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck.

	Seite
A. Über die Verwendbarkeit verschiedener Katalysatoren	3
1. Versuche zur Verbesserung des Molybdänoxyd-Katalysators	3
2. Vanadiumoxyd-Katalysatoren	7
3. Eisen - Kupfer - Katalysatoren . . .	13
B. Die Eignung technischer Gase für die Phenolreduktion	19
1. Kohlenoxyd	19
2. Gichtgas	22
3. Kohlenoxyd-Wasserdampf	24
4. Wassergas.	30

Teil II.

Über die direkte katalytische Umwandlung der Phenole mit Ammoniak in Anilin und seine Homologen.

A. Einleitung und Literatur.	37
B. Versuche bei gewöhnlichem Druck	40
1. Aminierung der Carbolsäure und des m-Kresols in Gegenwart verschiedener Katalysatoren.	40
2. Aminierung der drei Kresole und des 1,4,2-Xylenols	45

Seite

C. Versuche bei geringem Überdruck 56
1. m-Kresol 58
2. Carbolsäure 60
3. Technisches Kresol (Trikresol) . . . 62
4. Hochsiedende Phenole 65
D. Die Umkehrung der Aminierungsreaktion . 70

Teil III.

Untersuchungen über die Zusammensetzung, Reduktion und Aminierung der Abwasserphenole.

A. Untersuchungen über die Zusammensetzung der Abwasserphenole 76
B. Reduktion der Abwasserphenole Thyssen . 98
C. Reduktion der Abwasserphenole Bismarck. 104
D. Aminierung der Abwasserphenole Thyssen. 106

Zusammenfassung 108
Literatur 110

Untersuchungen über die katalytische Reduktion und Aminierung von Steinkohlenteerphenolen.

In den letzten Jahren sind in dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung Mülheim-Ruhr mehrere Arbeiten auf dem Gebiet der Phenole ausgeführt worden, die sich vor allem mit der katalytischen Reduktion von Steinkohlenteerphenolen zu Benzolkohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck befaßten. Auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Franz F i s c h e r habe ich in Teil I der vorliegenden Arbeit diese Untersuchungen zunächst fortgesetzt. Eine in wissenschaftlicher und praktischer Hinsicht wichtige Frage war weiterhin, wie weit sich die Phenole auf direktem Wege mit Ammoniak in Amine, z.B. Anilin und seine Homologen, umwandeln lassen. Hiermit befaßt sich der II. Teil der Arbeit. Im III. Teil ist schließlich das Verfahren der Reduktion und direkten Aminierung auf ein technisches, bisher nicht weiter untersuchtes Phenolgemisch, die sog. Abwasserphenole, übertragen worden, um die Eignung beider Verfahren für technische Zwecke näher zu prüfen.

I. Teil.

Untersuchungen über die katalytische Reduktion der Phenole zu Benzolkohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck.

In einer Reihe von Veröffentlichungen haben Franz F i s c h e r, Th. B a h r und A.J. P e t r i c k [1-4] über die katalytische Reduktion von Phenolen mit Wasserstoff in Gegenwart von Molybdänoxyd-Katalysatoren bei gewöhnlichem Druck berichtet. Diese Arbeiten führten im ganzen zu dem Ergebnis, daß bei Verwendung geeigneter Molybdän-Katalysatoren die bisher nur bei hohem Druck durchgeführte Phenolreduktion bereits bei Atmosphärendruck und bei Temperaturen von 320 - 350° an vor sich geht. Besondere Untersuchungen galten hier der Frage der Lebensdauer der verwendeten Molybdänoxyd-Kontakte. Es wurde damals festgestellt, daß in den ersten Stadien des Versuchs eine praktisch vollständige Reduktion des Phenols erzielt wird; doch ließ die Wirksamkeit des Katalysators späterhin allmählich nach, und zwar, wie damals gefunden wurde, vor allem infolge einer langsamen Reduktion des Molybdäntrioxyds zu dem katalytisch unwirksamen Dioxyd.

In Erweiterung dieser Arbeiten wurde im folgenden zunächst untersucht, ob die Lebensdauer des Molybdänoxyd-Kontaktes durch eine besondere Vorbehandlung des Katalysators verlängert werden konnte und ferner, ob sich daneben neue und dauerhaftere Katalysatoren für die Reduktion der Phenole auffinden ließen. Weiterhin wurde im Hinblick auf eine spätere Ausführung des Verfahrens im großen untersucht, wie weit der bisher für die Reduktion vorwiegend verwendete Wasserstoff durch andere technische Gase ersetzt werden kann.

A. Über die Verwendbarkeit verschiedener Katalysatoren.

1. Versuche zur Verbesserung des Molybdänoxyd-Katalysators.

Das allmähliche Unwirksamwerden der Molybdänoxyd-Katalysatoren beruhte, wie schon erwähnt, in der Hauptsache auf der fortschreitenden Reduktion des aktiven Molybdäntrioxydes zu dem katalytisch unwirksamen Dioxyd. Diese Reduktion ging umso schneller vor sich bei je höherer Temperatur die Reduktion des Phenols durchgeführt wurde. Es war nun denkbar, die Reduzierbarkeit des Molybdäntrioxyds dadurch herabzusetzen, daß man das Oxyd zuvor hoch erhitzte oder sogar zum Schmelzen brachte. Obwohl es im allgemeinen als vorteilhaft gilt, Katalysatoren bei möglichst niedrigen Temperaturen herzustellen, haben schon K l i n g und F l o r e n t i n[5]) gefunden, daß die Aktivität und auch die Haltbarkeit verschiedener oxydischer Katalysatoren wie Thorium-, Aluminium- und Chromoxyd durch vorheriges hohes Erhitzen stark gesteigert werden kann.

Die Herstellung der geschmolzenen Molybdänoxyd-Katalysatoren geschah folgendermaßen: Käufliches Ammonmolybdat wurde wie bisher im Luftstrom bei 400° zersetzt. Das entstandene Molybdäntrioxyd wurde hierauf in einem elektrischen Tiegelofen auf ca. 800 - 900° erhitzt. Der Schmelzpunkt des Molybdäntrioxyds liegt nach Angabe der Literatur[6]) bei 791°. Das Oxyd beginnt schon vorher, jedoch ohne nennenswerte Gewichtsverluste, zu sublimieren. Das geschmolzene Oxyd erstarrt zu einem grauen, strahlig krystallinen Regulus.

Um zu prüfen, ob durch das Schmelzen, wie beabsichtigt, eine schwerere Reduzierbarkeit des Oxyds

erreicht worden war, wurde das geschmolzene*) und ein auf gewöhnliche Weise hergestelltes Oxyd in einem Porzellanschiffchen bei 400° vergleichend mit Wasserstoff reduziert. Beide Schiffchen lagen hierbei hintereinander in einem Glasrohr und wurden so unter ganz gleichen Bedingungen mit Wasserstoff behandelt. In bestimmten Abständen wurde der Gewichtsverlust der beiden Oxyde durch Wägung festgestellt. Der Verlauf der Reduktion des geschmolzenen und des gewöhnlichen Oxyds ist aus Tafel 1 ersichtlich. Der Gewichtsverlust von MoO_3 zu Mo_2O_5 beträgt 5,56, von MoO_3 zu MoO_2 11,1 %.

Tafel 1.

Vergleichende Reduktion von gewöhnlichem und geschmolzenem Molybdäntrioxyd.

MoO_3	Einwage g	Gewichtsabnahme in % nach Stdn. 18	23	40	45	60	82	87
geschmolzenes	3,4435	2,9	3,4	7,1	7,4	8,9	10,9	11,1
gewöhnliches	3,8316	6,3	6,9	9,8	10,2	keine Abnahme mehr.		

Man ersieht aus der Tafel 1, daß sich das Molybdäntrioxyd durch Schmelzen tatsächlich schwerer reduzierbar machen läßt. Während das gewöhnliche Oxyd mit Wasserstoff bei 400° in 45 Stdn. fast vollständig zu MoO_2 reduziert wurde, benötigte das geschmolzene Oxyd hierzu über 70 Stdn.

Hierauf wurde die Eignung des geschmolzenen Oxydes für die Phenolreduktion an m-Kresol geprüft. Hierzu wurde die bereits früher von Franz Fischer, Th. Bahr und A.J. Petrick benutzte Apparatur übernommen. Die Versuchsanordnung ist aus Abbildung 1 ersichtlich.

---

*) Das geschmolzene Oxyd wurde vor der Verwendung im Achatmörser fein gepulvert.

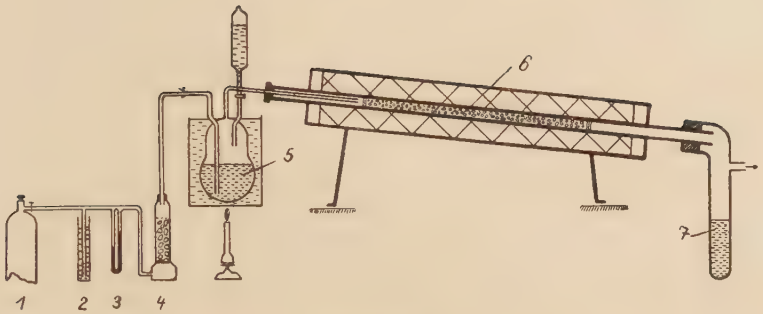


Abbildung 1.

Versuchsanordnung zur katalytischen Reduktion von Phenolen bei gewöhnlichem Druck.

1. Wasserstoffbombe
2. Überdrucksgefäß
3. Störungsmesser
4. Trockenturm
5. Phenolsättiger
6. Eisernes Reaktionsrohr
7. Vorlage

Abweichend gegen früher erwies es sich für eine gleichmäßige Zugabe des Phenols als vorteilhafter, das Phenol nicht aus einem Tropftrichter zu tropfen zu lassen, sondern den Wasserstoff in dem entsprechend erhitzten Phenolsättiger (5) mit Phenoldampf zu beladen. Der Phenolsättiger wurde durch ein Ölbad auf konstante Temperatur gehalten. Hinsichtlich weiterer apparativer Einzelheiten muß auf die früheren Veröffentlichungen[2,3] verwiesen werden. Die Ausbeute an Toluol wurde wie früher durch Ausschütteln des Kondensats mit 2,5 n NaOH in einem E g g e r t'schen Rohr bestimmt.

Auf diese Weise wurde m-Kresol mit Wasserstoff bei 360° über 18 g des geschmolzenen Molybdän-Katalysators geleitet. Der Durchsatz an m-Kresol betrug 1 - 2 g /Stde., die Wasserstoffmenge 4 l/Stde. entsprechend einem zehnfachen Überschuß. Wie die fortlaufende Untersuchung des Kondensats zeigte, ließ sich in der Tat die Lebensdauer des Molybdänoxyds durch das vorherige Schmelzen verbessern. Während ein gewöhnlicher Molybdänoxyd-Kontakt nur in den ersten 20 Stunden unter gleichen Bedingungen eine vollständige Reduktion des Phenols bewirkte[4], war hier nach 67 Stdn. noch kein unverändertes Phenol im Kondensat nachzuweisen. Erst nach 81 Stdn. begann die Wirksamkeit des Kontaktes nachzulassen. Das erhaltene Rohtoluol zeigte einen hohen Reinheitsgrad. Im Siedebereich des Toluols gingen 95 % über, während das an gewöhnlichem Molybdänoxyd erhaltene Rohtoluol nur zu etwa 90 % aus Toluol besteht.[4]

Diese Versuche haben also ergeben, daß man durch Schmelzen des Molybdäntrioxyds einen Katalysator erhält, der eine größere Haltbarkeit besitzt als das bei niedriger Temperatur hergestellte Oxyd und der gleichzeitig ein reineres Toluol liefert.

Wie die weiteren Versuche gezeigt haben, war eine derartige Verbesserung des Kontaktes jedoch

nur bei den als Pulver angewandten Katalysatoren möglich. Bei den auf Trägermaterial, wie z.B.der sog. Stuttgarter Masse[7]), aufgebrachten Kontakten ließ sich durch vorheriges Schmelzen keine Steigerung der Lebensdauer erzielen. Durch hohes Erhitzen der Trägerkontakte trat im Gegenteil eine erhebliche Verschlechterung ein.

Z.B. wurde eine Probe eines auf Stuttgarter Masse aufgebrachten Trägerkontaktes, der 30 Gew% MoO_3 enthielt, in der gleichen Weise wie vorher im elektrischen Tiegelofen auf 800-900° erhitzt. Dabei sublimierte ein Teil des Molybdäntrioxyds aus der Masse heraus und setzte sich in kleinen Flittern am Rande und am Deckel des Tiegels ab.

Dieser Katalysator wurde nun mitsamt den sublimierten Anteilen auf seine Wirksamkeit untersucht. Überraschenderweise zeigte sich, daß hierbei nur ein 52 %iger Umsatz des Phenols erreicht wurde, obwohl der Katalysator, wie vorher in einem Vergleichsversuch mit einer Teilmenge festgestellt war, vor dem Schmelzen volle Wirksamkeit besessen hatte. Diese augenscheinliche Schädigung des Trägerkatalysators durch Behandlung bei hoher Temperatur ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß das Molybdäntrioxyd beim Erhitzen mit dem Trägermaterial eine Verbindung eingeht, in der es katalytisch unwirksam ist. Bereits Th. B a h r und A. J. P e t r i c k[3]) haben beobachtet, daß das Molybdän in Form temperaturbeständiger Salze z.B. als Natriummolybdat nur geringe katalytische Aktivität besitzt. Daß bei dem eben beschriebenen Versuch überhaupt ein etwa 50 %iger Umsatz erzielt wurde, ist in der Hauptsache wohl auf die geringen Oxydmengen zurückzuführen, die durch Sublimation einer derartigen Bindung durch das Trägermaterial entgangen sind.

Die frühere Beobachtung, daß die Molybdänträgerkontakte durch Oxydation mit Luft bedeutend schlechter regeneriert werden konnten als die

Pulverkontakte, ist vielleicht auf ähnliche Weise zu erklären.

Diese durch ein vorheriges Schmelzen der Molybdänoxyd-Pulverkatalysatoren erlangte Verbesserung ist nur gradueller Art. Denn, wie erwähnt, wird auch das geschmolzene Oxyd, wenn auch langsamer als das bei niedriger Temperatur hergestellte, allmählich zu dem inaktiven Molybdändioxyd reduziert. Eine grundsätzlich längere Lebensdauer der Katalysatoren ließe sich bei solchen Oxyden erwarten, die nur eine Wertigkeitsstufe besitzen und infolgedessen nicht weiter reduziert werden. Derartige Oxyde, wie z.B. Al_2O_3, Cr_2O_3 usw., sind jedoch, wie aus den früheren Arbeiten[3]) bekannt ist, für die Phenolreduktion bei gewöhnlichem Druck fast unwirksam. Eine andere Möglichkeit bestände darin, einen Katalysator anzuwenden, der nicht nur in der höheren, sondern auch in der niederen Oxydationsstufe katalytisch wirksam ist. Ein solcher Katalysator wurde im Vanadium gefunden. Sowohl das Vanadiumpentoxyd, sowie auch das im Verlauf des Versuches durch Reduktion entstehende Trioxyd waren beide aktive Katalysatoren für die Phenolreduktion.

2. Vanadiumoxyd-Katalysatoren.

Der Vanadiumpentoxyd-Katalysator wurde durch Zersetzen von Ammonium-metavanadat (NH_4VO_3) im Luftstrom unter allmählicher Temperatursteigerung hergestellt. Hierbei geht das weiße Salz unter Abgabe von Wasser und Ammoniak in das rotgelbe Pentoxyd über[8]). Wenn die Temperatur von 400° erreicht war, wurde die Behandlung 2 Stdn. fortgesetzt.

Die Versuche über die Wirkungsweise dieses Katalysators wurden in der früher beschriebenen

Apparatur (S.4) mit technischem Kresol durchgeführt.

Das bei 200° übergeleitete Phenol blieb völlig unverändert. Auch bei 300° wurde noch keine Bildung von Benzolkohlenwasserstoffen wahrgenommen. Bei 350° setzte die Bildung von Toluol ein. Bei 400° waren 35 % des Phenols zu einem stark fluoreszierenden, in Alkali unlöslichen Öl umgesetzt. Der Umsatz stieg bei Erhöhung der Temperatur auf 425° weiterhin an; er betrug 85 % und nach einiger Zeit sogar 98 %. Bei dieser als günstig erkannten Temperatur wurde der Versuch unter den in Tafel 2 angegebenen Bedingungen längere Zeit betrieben. Die Versuchsdauer betrug ohne Regeneration des Katalysators 212 Stdn.. Während dieser Zeit sank der Umsatz des Kresols zu Toluol von 98 % auf 77 % und betrug im Mittel während des ganzen Versuchs 86 %. Das Kondensat enthielt 31 ccm Wasser und 282 ccm Öl, das neben geringen Mengen unveränderten Kresols überwiegend aus Toluol, und entsprechend dem Gehalt des technischen Kresols an Xylenolen, auch aus Xylol bestand.

Tafel 2.

Reduktion von technischem Kresol an V_2O_5.

H_2-Strömungsgeschwindigkeit		4 l/Stde.
Katalysatormenge		18 g
Temperatur		425°
Molverhältnis: Kresol / H_2 ca.		1 : 9
Versuchsdauer		212 Stdn.
Mittlerer Umsatz		86 %
Reaktionsprodukte	Öl	282 ccm
	Wasser	31 ccm

Das anfänglich rotgelbe Vanadiumpentoxyd hatte im Verlauf des Versuchs eine schwarze Farbe angenommen. Um festzustellen, bis zu welcher Stufe das Vanadiumpentoxyd mit Wasserstoff reduziert

wird, und wie sich das dabei entstehende Oxyd katalytisch verhält, wurde eine gewogene Menge von chemisch reinem Ammonium-metavanadat im Luftstrom bei 400° zu V_2O_5 zersetzt und dieses Oxyd unter fortlaufender Gewichtskontrolle mit Wasserstoff bei 425° reduziert. Die aus dem gefundenen Gewichtsverlust berechnete Verbindung ist V_2O_3. Die Versuchszahlen sind in Tafel 3 zusammengestellt.

Tafel 3.

Reduktion von V_2O_5 zu V_2O_3 mit Wasserstoff bei 425°.

	Gewichtsabnahme in %		
	theoretisch	gefunden 1	2
$2\ NH_4VO_3 \longrightarrow V_2O_5$	22,27	23,36	23,37
$V_2O_5 \longrightarrow V_2O_3$	35,90	35,55	36,38

Die Gewichtsabnahme beim Übergang von $2\ NH_4VO_3$ zu V_2O_5 beträgt 22,27 %. Gefunden wurde 23,36 bzw. 23,37 %. (Die etwas größere Abnahme ist wohl auf eine geringe Bildung von V_2O_4 zurückzuführen, das z.B. beim Zersetzen von NH_4VO_3 unter Luftabschluß in der Hauptsache entsteht.) Nach 15 stündiger Reduktion des V_2O_5 mit Wasserstoff bei 425° war die V_2O_3-Stufe erreicht. Das Gewicht des V_2O_3 nahm bei weiterer Reduktion auch bei 450° nicht mehr ab.

Dieses durch Reduktion von V_2O_5 dargestellte V_2O_3 wurde dann anschließend für die katalytische Reduktion von Kresol verwendet. Unter den gleichen Bedingungen wie früher wurden in Gegenwart von V_2O_3 bei 425° 85 % des übergeleiteten Kresols zu Toluol reduziert. Es hat sich somit erwiesen, daß auch das aus dem V_2O_5 entstehende niedere Oxyd (V_2O_3) als Katalysator wirksam ist.

Dies ist ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem Molybdän-Katalysator, der nur in der höheren, aber nicht in der niederen Oxydstufe katalytische Wirksamkeit besitzt.

Die beiden Oxyde des Vanadiums unterscheiden sich in katalytischer Hinsicht auf zweifache Weise. Einerseits erweist sich das Pentoxyd wirksamer als das Trioxyd. Andererseits bestehen, wie die folgende analytische Untersuchung zeigt, Unterschiede in den Reaktionsprodukten bei beiden Oxyden. Während die am Pentoxyd entstandenen Verbindungen zu etwa 86 % Benzolkohlenwasserstoffe enthielten, betrug der Anteil an aromatischen Kohlenwasserstoffen beim Trioxyd nur etwa 70 %. Der Rest bestand aus hochsiedenden Verbindungen.

Analytische Untersuchung der mit V_2O_5 und V_2O_3 erhaltenen Kohlenwasserstoffe.

Die aus dem technischen Kresol an V_2O_5 und V_2O_3 dargestellten Produkte wurden zur Entfernung des nicht umgesetzten Kresols mit Natronlauge ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und an einer zweistöckigen Widmer-Kolonne[9] destilliert. Der Verlauf der Destillation ist aus der Siedeanalyse zu ersehen.

Tafel 4.

Siedeverlauf der Kohlenwasserstoffe aus technischem Kresol.

Angewandt: 200 ccm.	Siedebeginn 76°	
Fraktion	ccm	Vol. %
bis - 90°	6	3,0
" - 105°	13	6,5
" - 109°	23	11,5
" - 113°	141	70,5
" - 135°	155	77,5
" - 139°	171	85,5
Rückstand u. Verl.	29	14,5

Wie der Siedeverlauf zeigt, bestand das Rohtoluol (D_4^{15} = 0,881) bei V_2O_5 zu etwa 70 % aus Toluol und zu weiteren 15 % aus höheren, bis 140° siedenden Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe wie Xylolen. Die Jodzahl der Toluolfraktion nach W i j s[10]) betrug 7,2; ungesättigte Kohlenwasserstoffe waren also nur in untergeordnetem Maße entstanden. Hydroaromaten und Paraffine wurden nicht gefunden. Im ganzen enthielt das Rohtoluol 85,5 % aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die Untersuchung des am Vanadiumtrioxyd erhaltenen Rohtoluols ergab einen bedeutend geringeren Gehalt an Benzolkohlenwasserstoffen. Bis 140° gingen hier nur 69 % über. Somit bestanden 31 % des Rohtoluols aus hochsiedenden Verbindungen.

Unter diesen wurde eine zwischen 270 - 290° siedende feste Verbindung isoliert, die nach einmaligem Umlösen aus Alkohol bei 214° schmolz. Der Mischschmelzpunkt mit m-Kresylenoxyd (Smp. 189-190°), dessen Vorliegen vermutet wurde, ergab eine Depression auf 170 - 185°. Weitere Untersuchungen konnten wegen der geringen Substanzmenge nicht vorgenommen werden.

Auch der V_2O_3-Kontakt zeigt im Verlauf des Versuchs ein allmähliches Nachlassen seiner Wirksamkeit. Dies kann nach dem vorausgehenden schwerlich auf eine weitere Reduktion des Oxydes zurückgeführt werden; vielleicht wird es durch die erwähnten hochsiedenden Verbindungen hervorgerufen. Denn diese Produkte bleiben zum Teil an dem Katalysator haften und können auf diese Weise eine Berührung der Reaktionsteilnehmer mit der Katalysatoroberfläche verhindern.

Die unwirksam gewordenen Vanadiumoxyd-Kontakte lassen sich, ebenso wie das Molybdänoxyd durch Behandlung mit Luft bei 400° wieder zu ihrer früheren Wirksamkeit regenerieren. Z.B. ergab der erwähnte, während 212 Stdn. auf einen

Umsatz von 77 % abgesunkene V_2O_5-Katalysator, nach 17 stündiger Behandlung mit Luft bei 400° wiederum den früheren Umsatz zu Toluol.

Ebenso wie die Molybdänkatalysatoren sind auch die Vanadiumkatalysatoren gegenüber Schwefel unempfindlich. Dies wurde in folgendem Versuch nachgeprüft.

Schwefelwasserstoff wurde 1 Stde. bei 400° über V_2O_5 geleitet. Nach Angabe der Literatur entsteht hierbei V_2S_3[11]. Der Schwefelwasserstoff wurde unter Schwarzfärbung des Kontaktes zuerst vollkommen aufgenommen; später schied sich am Ende des Rohres Schwefel ab. Dieser „Sulfid-Katalysator" setzte das übergeleitete m-Kresol bei 425° vollständig zu Toluol um. Die günstigste Temperatur war die gleiche wie bei den oxydischen Katalysatoren. Die erhaltenen Produkte waren heller und fluoreszierten nicht so stark wie die an V_2O_5 und V_2O_3 dargestellten Kohlenwasserstoffe.

Durch Schmelzen des V_2O_5 im elektrischen Tiegelofen (Smp. 658°)[12] ließ sich keine Verbesserung des Katalysators erzielen. Der Umsatz war sogar schlechter als mit gewöhnlichem Oxyd. Anscheinend wird am geschmolzenen Oxyd die Bildung von Nebenreaktionen begünstigt.

Weiterhin wurde ein Mehrstoffkatalysator aus V_2O_5 und MoO_3 (1:1) untersucht, der auf folgende Weise hergestellt war.

Die beiden Ammoniumsalze wurden in wässriger Lösung mit Stuttgarter Masse zusammen eingedampft und darauf 16 Stdn. im Luftstrom bei 360° oxydiert.

Ein besonderer Vorteil gegenüber reinen Molybdän- oder Vanadium-Oxyden hat sich bei Anwendung dieses Misch-Katalysators nicht ergeben. Entsprechend seiner Zusammensetzung lagen die Temperaturgrenzen seiner Wirksamkeit etwas weiter auseinander. Er ließ sich von 360-425° mit guten Umsätzen verwenden.

3. Eisen-Kupfer-Katalysator.

Neben den in dieser und in der früheren Arbeit untersuchten oxydischen Katalysatoren ist dann weiterhin versucht worden, die Reduktion der Phenole bei gewöhnlichem Druck in Gegenwart metallischer Katalysatoren durchzuführen.

Die Verwendung von Metallen für die Umwandlung von Phenolen in Kohlenwasserstoffe ist in der Literatur bereits beschrieben. Z.B. haben S t a d n i k o w und Mitarbeiter[13] Phenole in Gegenwart von auf Asbest niedergeschlagenem Eisen bei 430° reduziert. Ferner lassen sich nach dem F.P. 678 954[14] Phenole in Gegenwart von auf A-Kohle aufgetragenen Metallen in Kohlenwasserstoffe umwandeln. Alle diese Umsetzungen verlaufen unter teilweiser Zersetzung der Phenole. So werden nach S t a d n i k o w [13] z.B. zunächst 10-15 g des über Eisen geleiteten Kresols zersetzt, und erst dann beginnt die auch weiterhin unter teilweiser Zersetzung der Phenole vor sich gehende Bildung von Kohlenwasserstoffen.

Bei den vorliegenden Versuchen war beabsichtigt, die Reduktion der Phenole katalytisch durchzuführen, ohne daß ein Teil des Phenols durch Zersetzung verloren ging.

Der verwendete Eisen-Kupfer- (1:1) Katalysator wurde durch gemeinsames Eindampfen der Nitrate mit Stuttgarter Masse hergestellt. Die eingedampften Nitrate wurden anschließend im Luftstrom bei 400° zu den Oxyden zersetzt und diese dann im Wasserstoffstrom bei der gleichen Temperatur zu den Metallen reduziert.

Über 25 g dieses Katalysators wurde m-Kresol (ca. 2 g/Stde.) im Wasserstoffstrom (3 l/Stde.) geleitet. Bei 300° roch das Abgas hydroaromatisch; anscheinend trat bei dieser Temperatur eine geringe Hydrierung ein. Das Kondensat war trübe in Alkali löslich. Bei 350° waren 16 % des durchge-

setzten Kresols alkaliunlöslich. An Stelle von Hydroaromaten entstanden jetzt zunehmend aromatische Verbindungen. Bei 400° wurde das Kresol zu 95 % und bei 450° sogar vollständig reduziert. Eine Zersetzung des Kresols trat bei diesen Temperaturen am Eisen-Kupfer-Katalysator, wie auch aus den Gasanalysen hervorgeht, nicht ein. Die Analysen zeigen keine Kohlensäure und nur geringen Kohlenoxydgehalt. Ebenso hatte sich am Katalysator kein Kohlenstoff abgeschieden.

Gasanalysen:

	400° %	450° %
CO_2	0,0	0,0
s.K.W.	0,8	0,4
O_2	0,2	0,2
CO	0,4	0,7
H_2	94,4	94,3
Rest	4,2	4,4

Nach diesem Versuch, der mit reinem m-Kresol durchgeführt war, wurde in einem zweiten größeren Versuch technisches Kresol (Trikresol) verwandt. Dieser Versuch wurde angestellt, um die Giftfestigkeit des Metallkatalysators gegenüber Schwefel zu prüfen. Bekanntlich werden metallische Katalysatoren, z.B. Nickel, schon durch geringe Spuren von Schwefel in ihrer Wirkung stark beeinträchtigt. Zu dem Versuch wurden 184 g eines 30 %igen Eisen-Kupfer-Trägerkatalysators benutzt. Als günstigste Versuchstemperatur erwies sich 400°. Diese liegt zwischen der des Vanadiums (425°) und der des Molybdäns (360-380°). Bei einem stündlichen Durchsatz von 5 g Phenol und einem 10 fachen Wasserstoffüberschuß wurde der Versuch 70 Stdn. betrieben. Während dieser Zeit sank der Umsatz von anfänglich 97 % auf 57 %. Hier konnte die Ursache des Nachlassens nicht in

einer Reduktion des Katalysators gesucht werden, da der Katalysator in metallischer Form vorlag und deswegen nicht mehr reduziert werden konnte.

Es bestand zunächst die Vermutung, daß eine Vergiftung des Katalysators durch Schwefel eingetreten war. Dies ist im folgenden nachgeprüft worden.

Über eine neue Probe des Katalysators wurde bei 400° 3 Stdn. mit Schwefelwasserstoff beladener Wasserstoff geleitet. Als darauf Phenol und Wasserstoff hinübergeschickt wurden, war eine Verschlechterung des geschwefelten Kontaktes gegenüber einem unbehandelten Katalysator nicht zu bemerken. Der Eisen-Kupfer-Katalysator ist also gegenüber Schwefelwasserstoff giftfest und wird auch durch eine mehrstündige Behandlung mit Schwefelwasserstoff in seiner katalytischen Wirkung nicht geschädigt. Das Unwirksamwerden des Katalysators muß also auf andere Ursachen zurückzuführen sein. Eine Abscheidung von elementarem Kohlenstoff war auf dem Katalysator, wie erwähnt, nicht festzustellen. Der Kontakt löste sich in Säuren vollkommen auf; hierbei wurde ein Geruch nach Kohlenwasserstoffen wahrgenommen, ähnlich wie er beim Lösen von kohlenstoffhaltigem Eisen in Säuren beobachtet wird. Es ist möglich, daß das Eisen mit dem im Gas in geringer Menge vorhandenen Kohlenoxyd unter Carbidbildung reagiert hat, auf gleiche Weise, wie Franz F i s c h e r und Mitarbeiter[15,16] bei der Benzinsynthese annehmen. Doch scheint es sich hier nur um eine Nebenreaktion zu handeln, welche für das Nachlassen des Katalysators im ganzen nicht verantwortlich ist. Hierfür spricht ein Versuch, bei dem ein neu hergestellter Eisen-Kupfer-Katalysator zuvor 28 Stdn. mit Kohlenoxyd und Wasserstoff (1:2) bei 400° behandelt wurde. Beim Überleiten von Kresol und Wasserstoff über diesen behandelten Katalysator wurden 73 % des Kresols zu Kohlenwasserstoffen reduziert. Aus diesem Ergebnis

kann nicht mit Sicherheit geschlossen werden, daß die Ursache des Nachlassens des Eisen-Kupfer-Kontaktes in der Carbidbildung zu suchen ist.

Die Regeneration der Eisen-Kupfer-Kontakte erfolgt ebenso wie bei den oxydischen Katalysatoren durch Behandeln mit Luft bei 400° und anschließende Reduktion bei der gleichen Temperatur. Die Eisen-Kupfer-Katalysatoren können auch ohne vorherige Reduktion als Oxyde direkt mit m-Kresol und Wasserstoff in Betrieb genommen werden. Der Umsatz zu Toluol ist dann zuerst schlecht und steigt im Maße, wie die Reduktion des Kontaktes fortschreitet, und erreicht schließlich die gleiche Höhe wie bei den zuvor reduzierten Katalysatoren.

Die am Eisen-Kupfer-Katalysator erhaltenen Kohlenwasserstoffe zeigten bei der Destillation und weiteren Untersuchung das in Tafel 5 angegebene Verhalten.

Tafel 5.

Siedeverlauf der Kohlenwasserstoffe aus technischem Kresol und Wasserstoff am Eisen-Kupfer-Katalysator.

Angewandt: 474 ccm			Siedebeginn 76°
Fraktion	%	D_4^{15}	Jodzahl (W i j s)
bis - 105°	2,5	--	23,9
" - 115°	79,2	0,872	6,7
" - 130°	82,1	--	--
" - 144°	93,8	0,869	--

Wie aus Tafel 5 hervorgeht, siedeten die Kohlenwasserstoffe zu etwa 94 % im Bereich des Toluols und der Xylole. Hochsiedende Verbindungen waren nur in geringer Menge (ca. 6 %) entstanden.

Alle Fraktionen lösten sich in Phosphorpentoxyd/ Schwefelsäure; sie enthielten also keine gesättigten Hydroaromaten. Die Temperatur, bei der der Eisen-Kupfer-Katalysator hydrierend wirkt, liegt, wie der Vorversuch zeigte, tiefer als 400°. Auch teilweise hydrierte Produkte waren nur in der ersten, 2,5 % der Gesamtmenge ausmachenden Fraktion, in etwas größerem Maße vorhanden. Aus der Jodzahl 23,9 dieser Fraktion würde sich, als Methylcyclohexen berechnet, ein Gehalt der Fraktion an ungesättigten Verbindungen von ca. 9 Gew.% errechnen. Die Toluolfraktion 105-115° hatte den gleichen Reinheitsgrad wie bei den oxydischen Katalysatoren.

Zusammenfassend kann man sagen, daß bei der Reduktion am Eisen-Kupfer-Katalysator dieselben Ergebnisse erzielt werden wie bei den Vanadium- und Molybdän-Katalysatoren.

Ein weiterer Versuch über die Reduktion von technischem Kresol an dem Eisen-Kupfer-Katalysator wurde mit einem kohlenoxydhaltigen Gas ausgeführt. (siehe Gasanalysen).

Gasanalysen:

	Ausgangsgas	Reaktionsgas 350°	Reaktionsgas 400°
	%	%	%
CO_2	2,2	3,7	15,7
s.K.W.	0,7	0,0	0,5
O_2	1,1	0,4	0,2
CO	25,1	23,8	4,9
H_2	48,3	50,5	47,7
CH_4	7,0	8,2	13,2
N_2	15,6	13,4	17,8

Hier wurde bei 350° ein Umsatz von 22 % und bei 400° von 63 % erzielt. Das Kondensat war auffallend rot gefärbt. Wasser war in geringerer Menge entstanden als beim Wasserstoffversuch. Anscheinend wirkte das Kohlenoxyd vorwiegend als Reduk-

tionsmittel, wobei Kohlensäure entsteht, wie aus den Analysen des Reaktionsgases zu ersehen ist. Das Ansteigen des Methangehaltes im Reaktionsgas ist nicht auf Entmethylierung der Kresole, sondern auf eine teilweise Reduktion des Kohlenoxyds zurückzuführen. Es ist also auch möglich, die Phenole am Eisen-Kupfer-Katalysator mit einem kohlenoxydhaltigen Gas zu reduzieren, doch ist eine Verwendung von kohlenoxydhaltigem Gas wegen des verhältnismäßig schnellen Nachlassens des Kontaktes nicht vorteilhaft.

Zusammenfassung der Katalysatoren-Versuche.

Die Wirksamkeit des Molybdäntrioxyds für die Reduktion der Phenole zu Benzolkohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck konnte durch vorheriges Schmelzen gesteigert werden.

Vanadiumpentoxyd katalysierte die Phenolreduktion bei 425° mit annähernd gleich guten Umsätzen und in gleicher Weise wie Molybdänoxyd. Bei Vanadium ist, im Gegensatz zum Molybdän, auch die niedere Oxydstufe, das V_2O_3, katalytisch wirksam, führt jedoch zu einer erhöhten Bildung von hochsiedenden Nebenprodukten.

Weiterhin erwies sich ein metallischer Mehrstoff-Katalysator aus Eisen-Kupfer (1:1) als geeignet für die Phenolreduktion. Alle Katalysatoren, einschließlich des Metallkontaktes Eisen-Kupfer, konnten durch Erhitzen im Luftstrom bei erhöhter Temperatur regeneriert werden und waren gegen Schwefelwasserstoff unempfindlich.

B. Die Eignung technischer Gase für die Phenolreduktion.

1. Kohlenoxyd.

In den früheren Arbeiten über die katalytische Phenolreduktion war als Reduktionsgas Wasserstoff verwendet worden; jedoch war auch bereits ein Versuch mit Leuchtgas ausgeführt worden[4]. Im folgenden sollte untersucht werden, wie sich Kohlenoxyd und kohlenoxydhaltige technische Gase für die Phenolreduktion bei gewöhnlichem Druck eignen.

Für die thermische Reduktion der Phenole haben bereits Franz Fischer, Schrader und Ehrhardt[17] Kohlenoxyd verwendet. Beim Durchleiten von o-Kresol und Kohlenoxyd durch ein auf 775° erhitztes Porzellanrohr wurden 47 % der Theorie an aromatischen Kohlenwasserstoffen erhalten. Die gleichen Ausbeuten erhielten Franz Fischer, Schrader und Zerbe[18] bei Verwendung eines verzinnten Eisenrohres. Campardou[19] hat die Reduktion der Phenole mit Kohlenoxyd in Gegenwart von Holzkohle als Katalysator untersucht. In letzter Zeit sind zwei weitere Arbeiten über die Phenolreduktion mit Kohlenoxyd erschienen. Im Jahresbericht des Fuel Research Board 1931[20] wird über die Phenolreduktion mit Kohlenoxyd an einem mit Ammoniumparamolybdat imprägnierten A-Kohle-Katalysator berichtet. Der Umsatz mit Kohlenoxyd betrug nur 62 %. Nach dem D.R.P. 554 634[21] werden phenolhaltige Teeröle mit Kohlenoxyd an einem Zink-Molybdänoxyd-Katalysator weitgehend zu Kohlenwasserstoffen reduziert, sodaß das anfallende Reak-

tionsprodukt nur noch wenig Phenol enthält.*)

Bei den eigenen Versuchen wurde zunächst untersucht, wieweit sich für die Phenolreduktion bei Anwendung von Kohlenoxyd andere z.B. gegenüber Wasserstoff inaktive Katalysatoren verwenden lassen. Die Versuchsanordnung war in allen Fällen die gleiche wie bei den früheren Versuchen. Das benutzte Kohlenoxyd enthielt ca. 96 % CO, 0,8 % CO_2 und ca. 3 % N_2. Als Phenol wurde wiederum m-Kresol verwandt.

Cr_2O_3. Der Katalysator war aus dem Nitrat durch Zersetzen im Luftstrom bei 450° hergestellt. Im Temperaturbereich von 300-450° wurde keine Reduktion des Kresols festgestellt.

Cu - Cr - Ba. Dieser nach A d k i n s und C o n n o r [22]) aus Cu-Nitrat, Ba-Nitrat und Ammoniumbichromat hergestellte Kontakt wurde bei 320° bis 450° untersucht. Eine Bildung von Toluol wurde nicht beobachtet; bei höherer Temperatur traten in geringer Menge feste Produkte auf.

WO_3. Durch Entwässern von käuflicher Wolframsäure bei 400° im Luftstrom wurde das gelbe Wolframtrioxyd erhalten. Beim Überleiten von m-Kresol und Kohlenoxyd entstanden bei 360° weiße, glänzende Kristalle, die sich am Ende des Rohres absetzten. Gleichzeitig trat Wasser auf. Es handelt sich vermutlich um das auch im Wasserstoff- und Stickstoffstrom aus m-Kresol entstehende m-Kresylenoxyd[4,23]). Bei 420° hörte die Bildung dieser festen Verbindung auf, dafür entstand Toluol in einer Ausbeute von etwa 5 %.

MoO_2. Das durch Reduktion von MoO_3 mit Wasserstoff bei 400° hergestellte MoO_2 erwies sich auch mit Kohlenoxyd als inaktiv. Bei 400° wurden etwa 2 % des angewandten Kresols umgesetzt.

Mo - Cr - Ba. Der Molybdän-Chrom-Barium-Katalysa-

---

*) Mit Ausnahme des D.R.P. 554 634, das auch die Anwendung erhöhter Drucke vorsieht, arbeiten alle genannten Verfahren bei Atmosphärendruck.

tor, der sich in den früheren Arbeiten mit Wasserstoff als sehr dauerhafter Katalysator bewährt hatte, wurde, wie früher beschrieben[3], durch gemeinsames Eindampfen von Chromnitrat technischer Molybdänsäure und Bariumnitrat als 30 %iger Trägerkatalysator hergestellt. Die Oxyde standen im Verhältnis 4,5 : 4,5 : 1. Mit diesem Katalysator setzte die Bildung von Toluol bei 320° ein. Der Umsatz stieg bei 360° auf 10 %. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur sank die Ausbeute wieder, wohl infolge Nachlassens des Katalysators.
MoO_3. Eingehender wurde die Umsetzung von m-Kresol mit Kohlenoxyd an Molybdäntrioxyd untersucht. Die Darstellung des Katalysators aus Molybdänmetall und Salpetersäure ist früher ausführlich beschrieben worden[3].

Beim Überleiten von m-Kresol und Kohlenoxyd (ca. 2 g m-Kresol/Stde.; 4 l CO/Stde.) bei 300° über 20 g Molybdäntrioxyd fand noch keine Reduktion des Kresols statt. Der Katalysator war bei dieser Temperatur schon nach kurzer Zeit schwarz geworden. Bei 320° begann die Reduktion des Kresols und stieg bei 360° auf 98 %. Schon nach 24 Stdn. ließ der Umsatz nach und sank auf 50 %. Das Kondensat enthielt naturgemäß kein Wasser, da die Reduktion unter Kohlensäurebildung nach der Gleichung

$$C_6H_5OH + CO \longrightarrow C_6H_6 + CO_2$$

verläuft. Dementsprechend tritt während des ganzen Versuches im Endgas Kohlensäure auf, die in bestimmten Abständen gemessen wurde. Der Kohlensäuregehalt des Endgases betrug im Mittel 5-10 %. Eigenartigerweise wurde zu Beginn des Versuches immer eine größere Kohlensäuremenge beobachtet. (Manchmal bis zu 70 %.) Während dieser Zeit war der Katalysator nur wenig wirksam und erreichte seine volle Aktivität erst dann, wenn der Kohlensäuregehalt wieder auf das gewöhnliche Maß gesunken war. Dies deutet vielleicht darauf hin, daß der Katalysator erst eine Vorreduktion durch-

macht, und daß nicht das Molybdäntrioxyd, sondern ein zwischen diesem und dem unwirksamen Molybdändioxyd liegendes Oxyd, von denen in der Literatur mehrere beschrieben sind, der aktive Katalysator ist.

Das mit Kohlenoxyd dargestellte Toluol zeigte einen höheren Reinheitsgrad als das mit Wasserstoff erhaltene. Das Reaktionsprodukt siedete von 110-118° zu 97,5 % (D_4^{15} = 0,872). Eine Hydrierung der Kohlenwasserstoffe kann natürlich nicht eintreten. Carboxylhaltige Verbindungen, die mit Kohlenoxyd vielleicht entstehen könnten, wurden nicht aufgefunden. Hochsiedende Verbindungen waren nur in sehr geringer Menge entstanden.

Die Molybdän-Katalysatoren lassen mit Kohlenoxyd schneller in ihrer Wirksamkeit nach als mit Wasserstoff. Der Grund hierfür liegt augenscheinlich in einer schnelleren Reduktion des Trioxyds zum Dioxyd, das, wie erwähnt wurde, auch mit Kohlenoxyd unwirksam war. Um dies näher zu untersuchen, wurde ein MoO_3-Präparat unter allmählicher Temperatursteigerung mit Kohlenoxyd behandelt. Dabei zeigte sich, daß schon bei 300° die gelbe Farbe des Molybdäntrioxyds langsam in graugrün überging; bei 380° nahm die Dunkelfärbung des Katalysators weiterhin zu. Es trat eine verhältnismäßig rasche Reduktion des Oxyds ein.

2. Gichtgas.

Das verwendete Gichtgas hatte folgende Zusammensetzung:

Gasanalysen:

	Ausgangsgas %	Reaktionsgas %
CO_2	8,5	17,4
s.K.W.	0,0	0,7
O_2	0,5	0,4
CO	28,2	19,4
H_2	3,7	3,1
N_2	59,1	59,0

Das Gichtgas enthielt also etwa 30 % Kohlenoxyd. Zu dem Versuch wurde technisches Kresol verwandt, das mit Gichtgas bei 360° über 110 g des Molybdän-Trägerkatalysators geleitet wurde, und zwar in dem Maße, daß auf ein Mol Kresol etwa fünf Mol Kohlenoxyd kamen. Nach 17 Stdn. betrug der Umsatz des Kresols 65,5 % und sank schon nach weiteren 24 Stdn. auf 10 %. In der Annahme, daß der Kohlensäuregehalt des Gichtgases die Phenolreduktion ungünstig beeinflussen könnte, wurde die Kohlensäure vorher aus dem Gas herausgenommen. Aber auch jetzt trat keine wesentliche Besserung der Ausbeute ein. Wie aus der Gasanalyse des Reaktionsgases hervorgeht, wird der geringe Wasserstoffgehalt des Gichtgases nicht für die Phenolreduktion verbraucht, sondern es wirkt nur das Kohlenoxyd als Reduktionsmittel, wie an der Zunahme der Kohlensäure und der entsprechenden Abnahme des Kohlenoxyds zu erkennen ist. Hierauf wird später noch näher eingegangen.

Zusammenfassend hat dieser Versuch ergeben, daß das Gichtgas wegen des geringen Umsatzes und wegen des schnelleren Nachlassens des Katalysators zur Phenolreduktion wenig geeignet ist.

Um zu vergleichen, ob sich eine derartige Verdünnung des Reduktionsgases mit Stickstoff, wie sie im Gichtgas vorliegt, auch beim Wasserstoff als schädlich erweist, wurde ein Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch mit etwa 23 % Wasser-

stoff und 75 % Stickstoff mit technischem Kresol über den Molybdän-Katalysator geleitet. Dabei zeigte sich gegenüber reinem Wasserstoff nur der eine Unterschied, daß man den Kresoldurchsatz entsprechend der geringeren Wasserstoffkonzentration niedriger halten muß. Die Umsätze betrugen 97 %, und auch die Haltbarkeit des Kontaktes war dieselbe wie bei reinem Wasserstoff.

3. Kohlenoxyd - Wasserdampf.

Nachdem sich in den vorigen Versuchen ergeben hatte, daß das Kohlenoxyd trotz der größeren Reinheit der Reaktionsprodukte infolge des schnelleren Nachlassens des Katalysators dem Wasserstoff unterlegen ist, wurde versucht, das Kohlenoxyd in Mischung mit Wasserdampf anzuwenden, um durch eine Umsetzung der beiden Gase am Katalysator eine zur Phenolreduktion genügende Menge Wasserstoff zu erhalten.

Es wurde zuerst untersucht, wie weit Kohlenoxyd und Wasserdampf an den verschiedenen für die Phenolreduktion in Frage kommenden Katalysatoren miteinander reagieren.

Hierzu wurde die gleiche Apparatur verwandt wie zur Phenolreduktion. Das Sättigungsgefäß war an Stelle von Phenol mit Wasser gefüllt. Der Verlauf der Reaktion

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

wurde an der Kohlensäuremenge des Endgases verfolgt.

Am MoO_3-Katalysator wurde bei einem Ausgangsgas von 30 % Kohlenoxyd und 70 % Wasserdampf im Temperaturbereich von 300 - 450° nur ein Höchstwert von 2,2 % Kohlensäure gemessen, während sich theoretisch aus der Gleichgewichtskonstanten des Wassergasgleichgewichtes bei 450° $K_w = 0{,}139$, die sich nach folgender Formel errechnen läßt

$$\log K_w = \frac{-1820}{T} + 1{,}66^{24})$$

ein Kohlensäurewert von 47,6 % ergibt (auf wasserdampffreies Gas berechnet). Das verwendete MoO_3 war also nicht geeignet die Wassergasreaktion zu katalysieren.

Die Untersuchungen wurden darauf an dem früher beschriebenen Molybdän-Chrom-Barium-Katalysator mit den in Tafel 6 angegebenen Mischungsverhältnissen von Kohlenoxyd und Wasserdampf fortgesetzt. Die theoretischen, aus der Gleichgewichtskonstanten berechneten Umsätze zu Kohlensäure und Wasserstoff bei 400° sind in Tafel 6 zusammengestellt.

Tafel 6.

Theoretische Umsätze von CO und H_2O zu CO_2 und H_2 bei 400°. K_w 400° = 0,091.

Ausgangsgas % CO + % H_2O	CO_2 bzw. H_2 %Gehalt d. Endgases (wasserdampffrei)
80 + 20	19,5
50 + 50	43,4
30 + 70	48,5

Die mit diesen drei verschiedenen Mischungsverhältnissen am Molybdän-Chrom-Barium-Katalysator bei verschiedenen Versuchstemperaturen erhaltenen Umsätze zu Kohlensäure und Wasserstoff sind in Tafel 7 zusammengestellt. (siehe nächste Seite)

Das Gasgemisch wurde mit einer Geschwindigkeit von 7 l/Stde. über 25 g des Katalysators geleitet. Wie man aus der Tafel ersieht, katalysierte der Molybdän-Chrom-Barium-Katalysator die Wassergasreaktion bedeutend besser als der Molybdän-Katalysator. In der Versuchsreihe 1 betragen die Ausbeuten an Kohlensäure und Wasserstoff bei 400°

Tafel 7.

Umsetzung von CO und H_2O am Mo-Cr-Ba-Katalysator.

Versuchsreihe	1		2		3	
Ausgangsgas	80% CO+20% H_2O		50% CO+50% H_2O		30% CO+70% H_2O	
Temperatur	350°	400°	400°	450°	350°	400°
CO_2	8,6	14,7	10,3	15,7	21,5	44,0
s. K. W.	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O_2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
CO	81,3	76,6	82,0	73,5	56,5	10,7
H_2	6,9	4,2	4,0	6,6	19,6	42,9
CH_4 + Homologen	0,5	2,2	1,0	1,8	0,0	0,0
C-Zahl	1,3	1,5	2,4	1,6		
N_2	2,0	2,1	2,6	2,2	2,3	2,3

14,7 bezw. 4,2 %, während der theoretische Wert 19,5 % beträgt. Die fehlende Übereinstimmung der Kohlensäure- und Wasserstoffwerte ist auf die gleichzeitige Methanbildung zurückzuführen. Diese Reaktion überlagert die Wassergasreaktion und setzt Wasserstoff und Kohlenoxyd zu Methan und Kohlensäure um, nach folgender Gleichung

$$2\,CO + 2\,H_2 \longrightarrow CH_4 + CO_2.$$

Wie aus der Gasnalyse zu ersehen ist, sind bei 400° 2,2 % Methan und Homologen mit einer mittleren C-Zahl von 1,5 entstanden. In der zweiten Versuchsreihe hat sich keine wesentliche Steigerung des Umsatzes erzielen lassen. Bemerkenswert ist hier die hohe C-Zahl der Methankohlenwasserstoffe von 2,4 bei dem 400°-Versuch. In der dritten Versuchsreihe wurden bei 400° Kohlensäure- und Wasserstoffwerte erreicht, die den theoretischen recht nahe kamen. Für Kohlensäure und Wasserstoff wurde 44,0 und 42,9 % gefunden (theoretisch 48,5 %). Hier trat keine Methanbildung mehr ein.

Zusammenfassend hat sich ergeben, daß sich am Molybdän-Chrom-Barium-Katalysator mit einem Ausgangsgas von 30 % CO und 70 % H_2O bei 400° die theoretischen Umsätze fast erreichen lassen.

Versuche mit einem Molybdän-Eisen-(3:1) Katalysator führten zu ähnlichen Ergebnissen, wie aus Tafel 8 zu ersehen ist.

Das Molybdänmetall wurde in Salpetersäure eingetragen und mit der berechneten Menge Eisennitrat gemeinsam eingedampft. Der Katalysator wurde dann anschließend im Luftstrom bei 400° zersetzt.

Mit diesem Katalysator wurden bei 350° etwa die gleichen Umsätze erzielt wie beim Molybdän-Chrom-Barium-Katalysator. Methan trat hierbei nicht auf[25]). Eine Behandlung mit Schwefelwasserstoff schädigte den Katalysator nicht.

Tafel 8.

Umsetzung von CO und H_2O am MoO_3-Fe_2O_3 (3:1)-Katalysator.

Ausgangsgas	30 % CO + 70 % H_2O	
Temperatur	350° %	400° %
CO_2	21,8	23,6
s.K.W.	0,4	0,2
O_2	0,5	0,5
CO	53,1	50,2
H_2	22,3	23,6
CH_4	0,0	0,0
N_2	1,9	1,9

Nachdem auf diese Weise festgestellt war, daß sich Kohlenoxyd und Wasserdampf an Katalysatoren, die für die Phenolreduktion wirksam sind, umsetzen ließen, wurde dazu übergegangen, Phenol mit Kohlenoxyd und Wasserdampf in Gegenwart dieser Katalysatoren zu reduzieren. Es wurde erwartet, daß der Wasserstoff im statu nascendi eine besonders energische Reduktionswirkung ausüben würde.

Als Katalysator diente ein Molybdän-Chrom-Barium-Kontakt, wie er für die Untersuchung des Wassergasgleichgewichtes verwendet wurde. Die Kohlenoxyd-Strömungsgeschwindigkeit betrug 2,5 l/Stde.; der Wasserdampfzusatz wurde von anfänglich 20 % später bis auf 50 % des Gemisches erhöht. Das Phenol tropfte von oben in das Kontaktrohr und gelangte zusammen mit dem Kohlenoxyd-Wasserdampfgemisch in die Kontaktzone

Bei 350° wurde ein Gasgemisch von 80 % CO und 20 % H_2O mit m-Kresol (2 g/Stde.) über 25 g des Katalysators geleitet. Dabei wurden nur 30 % des Kresols zu Toluol reduziert. Das Endgas hatte die in Tafel 9 angegebene Zusammensetzung. Bei Anwendung gleicher Teile Kohlenoxyd und Wasserdampf stieg der Wasserstoffgehalt des Endgases, wie aus den Zahlenangaben zu ersehen ist, auf 24 % und 32 %; trotzdem wurde kein besserer Umsatz des Kresols erreicht.

Tafel 9.

Zusammensetzung des Endgases bei der Reduktion von m-Kresol mit CO-H_2O am Mo-Cr-Ba-Katalysator.

Ausgangsgas	80 % CO + 20 % H_2O		50 % CO + 50 % H_2O	
Temperatur	350° %	350° %	350° %	400° %
CO_2	15,9	15,9	25,4	30,0
s.K.W.	0,0	0,1	0,2	0,4
O_2	0,4	0,3	0,0	0,2
CO	74,4	72,0	47,4	34,0
H_2	6,5	9,5	24,0	32,0
CH_4	0,3	0,0	0,0	0,0
N_2	2,5	2,2	3,0	3,4

Das Kohlenoxyd und der entstehende Wasserstoff wurden also für die Phenolreduktion nur unvollkommen ausgenutzt. Dies ist vielleicht auf die störende, die Reduktion des Phenols zurückdrängende Wirkung des im Überschuß zugesetzten Wasserdampfs zurückzuführen.

4. Wassergas.

Nach diesen nichtbefriedigenden Ergebnissen wurden Versuche angestellt, die Reduktion der Phenole mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen wassergasartiger Zusammensetzung durchzuführen. Vorerst war es von Interesse, zu untersuchen, wie sich Kohlenoxyd und Wasserstoff allein am Molybdän-Chrom-Barium-Kontakt verhalten. Von Franz Fischer und Tropsch[26] u.a. liegen bereits Untersuchungen vor über die Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an verschiedenen Molybdän-Mehrstoff-Katalysatoren, z.B. Kupfer-Molybdän, Nickel-Molybdän, Eisen-Kupfer-Molybdän, an denen eine Reduktion des Kohlenoxyds zu Methan und in geringem Maße auch zu Methanhomologen beobachtet wurde.

Das zu den Untersuchungen benutzte Gasgemisch hatte die in Tafel 10 (Ausgangsgas) angegebene Zusammensetzung. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 4 l/Stde. bei 25 g des Molybdän-Chrom-Barium-Katalysators. Bei 340° bildete sich Wasser; gleichzeitig wurden 12 % Kontraktion gemessen. Bei 360° hörte die Wasserbildung auf, in gleichem Maße stieg die Kohlensäurebildung, wie aus den Gasanalysen 1 und 2 zu ersehen ist. Etwa in der Größenordnung der Kohlensäurebildung waren Methan und Homologen entstanden. Bei Erhöhung der Temperatur auf 450° stieg die Methanmenge maximal auf 8,1 %. Im ganzen traten also nur geringe Veränderungen des Wassergases beim Überleiten über den Molybdän-Chrom-Barium-Katalysator auf.

Die Versuche zur Reduktion von technischem Kresol mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch wurden sogleich in größerem Maße durchgeführt, nachdem ein Vorversuch die Eignung dieses Gases für die Phenolreduktion gezeigt hatte.

Tafel 10.

Reaktionsgas aus CO und H_2 am Mo-Cr-Ba-Katalysator.

Vers. Nr.		1	2	3	4
Temperatur	Ausgangsgas	360°	360°	400°	450°
		%	%	%	%
CO_2	0,0	1,4	5,8	8,2	11,2
s.K.W.	0,0	0,0	0,0	0,3	0,7
O_2	0,1	0,8	0,0	0,2	0,5
CO	38,7	38,8	30,1	28,1	25,0
H_2	56,3	51,3	54,8	52,4	49,1
CH_4 + Homol.	0,0	3,1	4,4	6,5	8,1
C-Zahl		1,0	1,3	1,2	1,2
N_2	4,9	4,6	4,9	4,3	5,4

Über 120 g Mo-Cr-Ba-Trägerkatalysator (30% Oxyde) wurden in der Stunde 10 Liter Wasserstoff und ca. 5 g Kresol geleitet. Die Reduktion des Kresols begann bei 320° und war bei 360° vollständig. Bei dieser Temperatur wurde der Versuch 208 Stunden betrieben bei einem mittleren Umsatz von 78 %. Die Lebensdauer des Katalysators in Gegenwart von Wassergas war also etwa ebenso groß wie in Gegenwart von Wasserstoff. Durch Oxydation mit Luft bei 400° konnte der Katalysator vollständig regeneriert werden. Auffallend war bei diesem Versuch, daß das Kondensat auf 890 ccm Öl nur 27 ccm = 3 % Wasser enthielt, während es bei einer Reduktion des technischen Kresols durch Wasserstoff etwa 18 % Wasser enthalten müßte. Wie die Gasanalysen zeigen, ist der Wasserstoffgehalt des Endgases gegenüber dem Ausgangsgas in allen Fällen unverändert geblieben.

Tafel 11.

Zusammensetzung des Endgases bei der Reduktion von technischem Kresol mit $CO-H_2$ am Mo-Cr-Ba-Katalysator.

Temperatur	360° %	360° %	360° %	400° %	Ausgangsgas %
CO_2	15,6	15,1	8,7	11,2	0,1
s.K.W.	0,0	1,7	2,0	0,0	0,2
O_2	0,2	0,2	0,6	0,6	0,2
CO	21,6	21,7	28,0	25,8	37,3
H_2	57,6	55,8	55,5	57,2	56,4
CH_4	0,8	1,0	1,0	1,3	0,0
N_2	4,2	4,5	4,2	3,9	5,8

Die Kohlenoxydmenge hat abgenommen, etwa in gleichem Maße ist Kohlensäure entstanden. Bevor hierauf näher eingegangen wird, sei ein weiterer Kohlenoxyd-Wasserstoffversuch beschrieben, der mit Molybdänoxyd ausgeführt wurde.

Hierbei wurden 140 g MoO_3 bei 360 - 400° unter gleichen Bedingungen wie vorher verwendet. Es erfolgte zunächst ein vollständiger Umsatz des Kresols. Er sank dann im Verlauf des Versuchs etwa in gleichem Maße wie bei Wasserstoff allein. Der mittlere Umsatz betrug 67 %. Im ganzen verhielten sich die beiden Katalysatoren ziemlich gleich. Die Wasserbildung war wiederum sehr gering (0,8 %). Das Endgas hatte die in Tafel 12 angegebene Zusammensetzung.

Tafel 12.

Zusammensetzung des Endgases bei der Reduktion von technischem Kresol mit CO-H_2 am MoO_3-Katalysator.

Temperatur	360° %	400° %	Ausgangsgas %
CO_2	10,0	11,8	0,6
s.K.W.	1,9	2,8	0,3
O_2	0,2	0,6	0,0
CO	40,9	38,8	51,0
H_2	43,7	41,8	44,3
CH_4	0,0	0,0	0,0
N_2	3,3	4,2	3,8

Wie beim Mo-Cr-Ba-Katalysator ist auch hier der Wasserstoffgehalt des Gases nur wenig verändert. Als „Reduktionsäquivalent" tritt nicht Wasser, sondern Kohlensäure auf.

In beiden Versuchen hat sich ergeben, daß bei der Reduktion des Phenols mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen nur eine geringe Wassermenge entsteht. Die Reaktion läßt sich also durch die Bruttoformel darstellen:

$$C_6H_5OH + CO \longrightarrow C_6H_6 + CO_2 \quad (1)$$

Dies besagt jedoch nicht, daß die Reduktion hier durch das Kohlenoxyd als das stärkere Reduktionsmittel allein bewirkt wird, sondern es besteht auch die Möglichkeit, daß sich die Reaktion wenigstens teilweise in Zwischenreaktionen abspielt, derart, daß zuerst das Phenol durch Wasserstoff unter Bildung von Wasser reduziert wird (Gl. 2)

$$C_6H_5OH + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + H_2O \quad (2)$$

und daß sich das entstehende Wasser hierauf mit dem Kohlenoxyd des Ausgangsgases nach Gleichung zu Kohlensäure und Wasserstoff umsetzt.

$$H_2O + CO \longrightarrow CO_2 + H_2. \quad (3)$$

Es treten auch dann als Endprodukte der Reaktio nur Benzol und Kohlensäure auf. Allerdings ist darauf hinzuweisen, daß sich die Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserdampf zwar am Mo-Cr-Ba-, nicht aber am MoO_3-Katalysator durchführen ließ Am MoO_3-Katalysator sollte demnach die Reduktio des Phenols als eine reine Kohlenoxydreduktion verlaufen sein, wenn man nicht annehmen will, da sich in Gegenwart des Phenols auch hier die Was sergasreaktion abspielt.

Untersuchung der aus Kresol und Kohlenoxyd-Wasserstoff dargestellten Kohlenwasserstoffe.

Die mit Kohlenoxyd-Wasserstoff aus technischem Kresol am Mo-Cr-Ba-Katalysator erhaltener Benzolkohlenwasserstoffe hatten einen hohen Rei heitsgrad. Sie siedeten zu 95 % zwischen 105 ur 150°. Durch den geringen Gehalt an hochsiedende Verbindungen unterschieden sie sich deutlich vo den mit Wasserstoff allein dargestellten Kohler wasserstoffen und entsprechen darin den „Kohler oxyd-Kohlenwasserstoffen".

Im einzelnen ist zu bemerken, daß unter der Kohlenwasserstoffen in geringer Menge Benzol au gefunden wurde, daß sich früher[27]) nicht hatte nachweisen lassen.

Zum Nachweis des Benzols wurde die Fraktion 80-95° (s. Tafel 13) in Nitrobenzol übergeführt das Nitrobenzol in bekannter Weise zu Anilin re

duziert und als Acetanilid durch Mischschmelzpunkt (115°) identifiziert.

Über die Herkunft des Benzols ist zu sagen, daß es nicht durch eine teilweise Entmethylierung des Kresols oder Toluols entstanden ist, sondern anscheinend auf geringe, in dem verwendeten Kresol vorhandene Carbolsäuremengen zurückzuführen ist, denn eine Entmethylierung der Kresole hat sich bei den Temperaturen von 360-400° weder früher[1-4] noch jetzt beobachten lassen.

Das Ergebnis der Untersuchungen der einzelnen Fraktionen der Kohlenwasserstoffe ist in Tafel 13 zusammengestellt.

Tafel 13.

Siedeverhalten der aus technischem Kresol mit $CO-H_2$ am Mo-Cr-Ba-Katalysator dargestellten Kohlenwasserstoffe.

Fraktion	Vol.%	D_4^{15}	Jodzahl (W i j s)
80 - 95°	2,6	0,8763	5,38
95 - 105°	1,1	0,8757	2,36
105 - 115°	74,3	0,872	0,54
115 - 130°	4,3	--	--
130 - 142°	14,2	0,869	--
über 142°	3,5	0,949	--

Die Dichten und das Verhalten der Kohlenwasserstoffe entsprechen den Kohlenwasserstoffen Benzol, Toluol und Xylol. In geringer Menge (unter 1 %) wurden Säuren aufgefunden. Im übrigen ist die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe dieselbe wie bei der Kresolreduktion mit Kohlenoxyd allein. Das gleiche gilt für die mit Wassergas am MoO_3-Katalysator gewonnenen Kohlenwasserstoffe.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß wassergasartige Gasgemische zur katalytischen Reduktion der Phenole an Molybdänkatalysatoren sehr geeignet sind, da sich bei ihrer Anwendung die Vorzüge der Kohlenoxydreduktion - höherer Reinheitsgrad der Kohlenwasserstoffe - und die der Wasserstoffreduktion - verhältnismäßig lange Lebensdauer des Katalysators - vorteilhaft ergänzen.

Zusammenfassung der Versuche mit verschiedenen Reduktionsgasen.

Die Verwendbarkeit verschiedener technischer Gase für die katalytische Phenolreduktion an oxydischen Katalysatoren wurde untersucht. Kohlenoxyd allein zeigte in Gegenwart von Cr_2O_3-, Cu-Cr-Ba-, WO_3-, MoO_2- und Mo-Cr-Ba-Kontakten keine oder nur geringe Wirksamkeit. An dem MoO_3-Katalysator wurde mit Kohlenoxyd anfänglich ein vollkommener Umsatz des Phenols zu Toluol von hohem Reinheitsgrad erhalten. Die Wirksamkeit des Katalysators ließ jedoch mit Kohlenoxyd infolge Reduktion verhältnismäßig schnell nach.

Mit Wasserdampf gemischtes Kohlenoxyd reduzierte Kresol am Mo-Cr-Ba-Katalysator nur zu etwa 30 %.

Am besten eigneten sich für die Phenolreduktion wassergasartige Gasgemische aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, einerseits wegen der verhältnismäßig langen Lebensdauer des Kontaktes, andererseits wegen des höheren Reinheitsgrades der entstehenden Kohlenwasserstoffe. Die Reduktion verläuft hier überwiegend wie eine Kohlenoxydreduktion.

II. Teil.

Über die direkte katalytische Umwandlung der Phenole mit Ammoniak in Anilin und seine Homologen.

A. Einleitung und Literatur.

Auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Franz F i s c h e r habe ich im II. Teil der Arbeit die direkte katalytische Aminierung der Phenole mit Ammoniak untersucht. Maßgebend für diese Untersuchung war die Tatsache, auf die schon B r i n e r[28]) hinweist, daß nämlich die für die Darstellung des Anilins aus Nitrobenzol früher geltenden Voraussetzungen heute, jedenfalls für Deutschland, nicht mehr zutreffend sind. Die Anilindarstellung aus Benzol und Salpetersäure über das Nitrobenzol wurde 1864 eingeführt, zu einer Zeit, da die gesamte für dieses Verfahren benötigte Salpetersäure aus Nitraten (Chilesalpeter) hergestellt wurde. Inzwischen haben sich diese Verhältnisse sehr geändert. Während in Amerika die Salpetersäuregewinnung aus den Nitraten heute noch eine Rolle spielt, ist sie in Deutschland vollkommen durch die Oxydation des synthetischen Ammoniaks verdrängt worden. Es bedeutet demnach einen Umweg, wenn man das synthetische Ammoniak zuerst zu Salpetersäure oxydiert, darauf die Salpetersäure in den Benzolring einführt und schließlich in Form der Nitrogruppe wieder reduziert. Einfacher wäre es, das Ammoniak in einer einzigen Reaktion direkt in den Benzolring einzuführen, oder gegen die phenolische Hydroxylgruppe auszutauschen.

Der erste Weg, der direkte Umsatz von Benzol

mit Ammoniak, ist von verschiedenen Autoren untersucht worden. Die meisten[29-31] arbeiteten rein thermisch, indem sie Benzol und Ammoniak durch hocherhitzte Röhren leiteten. (500-750°); andere Autoren[28,32] haben versucht, die Umsetzung durch Anwendung von Katalysatoren zu beschleunigen. In keinem Falle sind jedoch nennenswerte Ausbeuten an Anilin erreicht worden. (Im Höchstfall 1 %)

Der zweite Weg, die Darstellung von Anilin aus Phenol ist in älteren Arbeiten mehrfach untersucht worden; und zwar brachte man das Phenol nicht mit Ammoniak, sondern mit Ammonsalzen zur Reaktion. Neben den Arbeiten von L a u r e n t[33], B e r t h e l o t[34], D u s a r t und B a r d i[35], G i r a r d und d e L a i r e[36] und D r e c h s e l[37], die hauptsächlich darauf hinzielten, Phenol durch Erhitzen mit Salmiak in Anilin überzuführen, sind in erster Linie die Arbeiten von M e r z, W e i t h und M ü l l e r[38-40] zu nennen. Diese Autoren versuchten, die Wasserabspaltung aus Phenol und Ammoniak durch Zugabe von Zinkchlorid oder Zinkbromid zu fördern. Sie erhitzten z.B. Phenol mit Chlorzinkammoniak ($ZnCl_2(NH_3)_2$) im Bombenrohr 20-40 Stdn. auf etwa 330° und erhielten auf diese Weise Anilin in einer Ausbeute von ca. 50 %. Daneben entstand auch in größerer Menge das Diphenylamin. Diese Methode war sehr umständlich und erforderte lange Zeit.

Mit der Entwicklung der katalytischen Methoden zu Anfang dieses Jahrhunderts gelang es, derartige unter Wasserabspaltung verlaufende Reaktionen, die bisher in flüssiger Phase ausgeführt wurden, in der Gasphase in Gegenwart von Katalysatoren durchzuführen. Während sich die Umsetzung von Alkoholen[41-49], Naphtolen[50-52] und hydroaromatischen Alkoholen[41,49] mit Ammoniak in Gegenwart wasserabspaltender Katalysatoren verhältnismäßig leicht vollzieht, bereitet

die direkte Aminierung des Phenols und seiner Homologen größere Schwierigkeiten.

Versuche Sabatier's[53], aus Phenol und Ammoniak in Gegenwart oxydischer Katalysatoren Anilin darzustellen, blieben ergebnislos. Franz Fischer, Schrader und Meyer[31] versuchten, Phenol mit Ammoniak bei hohen Temperaturen (760-770°) im verzinnten Eisenrohr ohne Katalysatoren zur Reaktion zu bringen. Sie konnten hierbei kein Anilin nachweisen. Briner, Ferrero und de Luserna[28] griffen die Versuche Sabatier's wieder auf und untersuchten Aluminium- und Thoriumoxyd auf ihre katalytische Wirksamkeit hinsichtlich der Anilinbildung aus Phenol und Ammoniak. Am Thoriumoxyd-Katalysator erhielten sie vorwiegend Phenyläther und nur in geringer, nicht isolierbarer Menge ließ sich Anilin durch die Chlorkalkreaktion nachweisen. Bessere Ergebnisse wurden mit dem Aluminiumoxyd-Katalysator erreicht. Unter den günstigsten Bedingungen wurden 12 % des durchgesetzten Phenols bei Anwendung eines Ammoniaküberschusses bei 418° in Anilin umgewandelt. Die drei Kresole und das 1,3-Dioxybenzol, Resorcin, ergaben mit Aluminiumoxyd Umsätze von 40 - 55 % zu den entsprechenden Aminen[54]. Die Ursache für das bessere Ergebnis bei den Kresolen gegenüber der Carbolsäure sieht Briner in der größeren Wärmetönung der Reaktion.

B. Versuche bei gewöhnlichem Druck.

1. Prüfung verschiedener Stoffe auf ihre katalytische Wirkung.

Im Anschluß an die Untersuchungen B r i n e r 's wurde zunächst eine größere Anzahl von Stoffen auf ihre Aktivität hinsichtlich der Umsetzung von Phenol mit Ammoniak zu Anilin und Wasser untersucht.

Zu den Versuchen wurde die auf Seite 4 beschriebene Apparatur verwendet. Hierbei wurden folgende Abänderungen getroffen. Das Überdruckgefäß und der Strömungsmesser wurden mit Paraffinöl gefüllt, das wegen seines geringen Lösungsvermögens für Ammoniak sehr geeignet ist. Der Strömungsmesser wurde zuvor für das Ammoniak geeicht, indem das durchgehende Gas mit n/10 HCl-Lösung titriert wurde. Das einer Bombe entnommene Ammoniak belud sich in dem entsprechend erhitzten Phenolsättiger mit Phenoldampf und trat dann in das Kontaktrohr ein. Die Reaktionsprodukte kondensierten sich in der Vorlage.

Die quantitative Bestimmung und Abtrennung des entstandenen Amins von dem nicht umgesetzten Phenol bereitete anfänglich einige Schwierigkeiten. Es wurden hierbei verschiedene Methoden nachgeprüft und ausgearbeitet.

1.) Die naheliegende Methode, das Kondensat mit Natronlauge oder Salzsäure im E g g e r t'schen Rohr auszuschütteln, um auf diese Weise das restliche Phenol oder das entstandene Amin zu bestimmen, versagt, teils wegen der gegenseitigen Löslichkeit der verschiedenen Komponenten, teils wegen ihrer geringen Dichteunterschiede. Es entstehen beim Ausschütteln meist schwer trennbare Emulsionen. Diese Übelstände lassen sich auch beim

Arbeiten in benzolischer Lösung nicht vermeiden. Bessere Ergebnisse werden erzielt, wenn man das Kondensat vorher destilliert. Die Aminausbeute kann dann mit einiger Genauigkeit bestimmt werden, indem man das Destillat mit der gleichen Menge Benzol mischt und mit der dreifachen Menge 5 n NaOH ausschüttelt. Die Volumabnahme der benzolischen Lösung entspricht dann dem Gehalt an Phenol. Die Werte sind nur annähernd genau, z.B. wurde bei einem zusammengestellten m-Kresol/m-Toluidingemisch mit 72 % m-Toluidin auf diese Weise 69 % m-Toluidin gefunden. Diese Methode wurde in einigen Fällen vergleichsweise angewandt.

2.) Ein anderer Weg ist der, aus dem stark alkalisch gemachten Kondensat das Amin mit Wasserdampf abzublasen. Das Amin muß darauf aus dem Destillat mit Äther oder Benzol extrahiert werden. Nach Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Amin gewogen. Nach dieser Methode wurden anfänglich die Anilinausbeuten bestimmt.

3.) Beim Abblasen mit Wasserdampf bleiben die in Nebenreaktion entstehenden hochsiedenden Verbindungen, da sie nur schwer wasserdampfflüchtig sind, in der alkalischen Phenollösung zurück. Um auch diese zu bestimmen, wurde folgender Trennungsgang durchgeführt. Das mit Äther versetzte Kondensat wurde zuerst mit Natronlauge zur Entfernung der Phenole und darauf mit Salzsäure zur Entfernung der primären Amine ausgeschüttelt. Die sekundären Amine sind so schwach basisch, daß sie nicht durch verdünnte Salzsäure extrahiert werden. Im ätherischen Rückstand hinterbleiben die neutralen hochsiedenden und die schwach basischen Verbindungen, wie die sekundären Amine. Diese werden nach Trocknen und Verdampfen des Äthers gewogen. Aus der alkalischen Lösung wird das Phenol und aus der sauren Lösung das Anilin in Freiheit gesetzt, mit Äther extra-

hiert und dann ebenfalls gewogen. Auf diese Weise wird das Kondensat in drei Teile zerlegt, 1. in primäres Amin, 2. in neutrale und schwach basische Verbindungen und 3. in unverändertes Phenol.

4.) Da die Ausführung dieser Methode mehrere Stunden in Anspruch nahm, wurde sie in einigen Fällen vereinfacht. Das primäre Amin und die neutralen, bezw. schwach basischen Verbindungen wurden gemeinsam bestimmt, indem die ätherische Lösung durch Ausschütteln mit Natronlauge nur von den Phenolen befreit wurde. Der Gehalt des „Rohamins" an primärem Amin wurde dann am Ende eines jeden Versuchs durch Destillation ermittelt. Die primären Amine (Anilin Kp. 184°, Toluidine Kp. 199-201°) lassen sich leicht durch Destillation von den hochsiedenden Verbindungen (Kp. über 250°) trennen.

Bei den folgenden Versuchen wurde Carbolsäure (0,5-1,0 g/Stde.) mit etwa 10 fachem Ammoniaküberschuß (2 l/Stde.) über 10 bis 15 g Katalysator geleitet.

Zunächst wurden die für die Phenolreduktion wirksamen Oxyde MoO_3 und V_2O_5 untersucht.

MoO_3. Das MoO_3 war, wie früher beschrieben[3]), aus dem Metall und verdünnter Salpetersäure hergestellt. Das übergeleitete Phenol/Ammoniakgemisch war bei 450° noch unverändert. Erst bei 500° entstanden geringe Mengen eines alkali-unlöslichen Öles, das, wie durch Chlorkalkreaktion nachgewiesen wurde, Anilin enthielt. Die Ausbeute betrug ca. 1 - 2 % des angewandten Phenols.

V_2O_5. Am V_2O_5-Katalysator, der durch Zersetzen von Ammoniummetavanadat im Luftstrom bei 400° hergestellt war, ließ sich schon bei 425° Anilin in geringer Menge nachweisen. Bei 490° enthielt das Kondensat 8,5 % Anilin. Gleichzeitig war Diphenylamin entstanden. (Durch Salpetersäurereaktion nachgewiesen.) Bei Erhöhung der Temperatur auf 510° stieg die Anilinausbeute nicht mehr.

ThO_2. Der Katalysator wurde aus dem Nitrat durch Fällung mit Ammoniak hergestellt. Das Hydroxyd wurde bei 110° getrocknet und anschließend im Luftstrom bei 400° zersetzt. Die Beobachtungen B r i n e r 's mit diesem Katalysator konnten bestätigt werden. Bei 425° war Anilin nur spurenweise entstanden; dagegen wurde eine größere Menge Phenyläther (ca. 10 %) erhalten. Die Bildung der hochsiedenden Verbindungen nahm bei Erhöhung der Temperatur weiterhin zu. Die Anilinbildung blieb auch dann nur sehr gering (unter 1 %).
WO_3. Am WO_3-Katalysator (durch Entwässern der käuflichen Wolframsäure hergestellt) entstanden zwischen 425 und 480° geringe Mengen Anilin (1-2 %). In größerem Umfange bildeten sich feste Produkte[4,23].
TiO_2. Das TiO_2 war aus dem „Nitrat"[55] hergestellt worden. Es lieferte bei 425° schon in deutlich nachweisbarer Menge Anilin. Bei 450° waren 5 % des übergeleiteten Phenols in Anilin umgewandelt. Die Menge der entstandenen Phenyläther war geringer als bei den anderen Oxyden, besonders dem Thoriumoxyd.

Weiterhin wurde eine Reihe anderer nicht oxydischer Stoffe untersucht. Diese Untersuchungen wurden mit m-Kresol durchgeführt.
Fe-Cu. (1:1) Ein Eisen-Kupfer-Metallkatalysator, dessen Herstellung früher beschrieben ist, ergab mit m-Kresol und Ammoniak einen Umsatz zu m-Toluidin von 5 % bei 450°. Eine Kohlenstoffabscheidung am Katalysator war nicht eingetreten.
$FeCl_2$. In einer Patentangabe[56], auf die später noch näher eingegangen wird, wird $FeCl_2$ als Katalysator für die Umwandlung von Phenol mit Ammoniak unter Druck genannt. $FeCl_2$ (Smp. 673/74°) bildet in fester Phase mit Ammoniak zum Teil recht beständige Komplexsalze[57]. Über das im Stickstoffstrom getrocknete $FeCl_2$ (Merck) wurde bei 480° m-Kresol und Ammoniak geleitet. Zuerst wurde das übergeleitete Ammoniak voll-

ständig absorbiert; erst nach einer Stunde wurde am Ende des Rohres Ammoniak wahrgenommen. Die Aminausbeute war sehr gering. Es konnte nur eine spurenweise Bildung von Toluidin beobachtet werden. Gleichzeitig entstand Ammonchlorid, das aus dem Kontaktrohr heraussublimierte. Nach dem Versuch enthielt der Katalysator geringe Mengen Zersetzungskohlenstoff.

ZnO-Na_2CO_3 (2:1) (durch Aufschlämmen von ZnO in Sodalösung und Eindampfen hergestellt). Zwischen 450 und 480° konnte an diesem Katalysator nur eine spurenweise Bildung von m-Toluidin nachgewiesen werden.

Weiterhin wurde untersucht, ob einige Substanzen, die als Trägermaterial für den Katalysator in Frage kamen, schon für sich allein einen katalytischen Einfluß ausübten. Dabei erwiesen sich Silicagel, Kieselgur und A-Kohle als völlig ohne Einfluß. Auch Braunkohlenschwelkoks, (hergestellt durch Verschwelen von Union-Briketts bei 500°) von dem man infolge seines Mineralgehaltes eine katalytische Wirkung erwarten konnte, lieferte kein Amin.

Eingehend wurde das bereits von B r i n e r verwendete Al_2O_3 untersucht. Das Oxyd war durch Fällung des Nitrats mit Ammoniak, Trocknen des abgesaugten Hydroxyds bei 110° und Zersetzen im Luftstrom bei 400° erhalten worden. Beim Überleiten von Carbolsäure und Ammoniak ließ sich bereits bei 400° Anilin deutlich nachweisen. Der Umsatz stieg weiter bei Erhöhung der Temperatur und betrug bei 450° 16 %. Im Gegensatz zu B r i n e r[28] der 420° für die günstigste Temperatur hielt, (12% Umsatz) zeigte sich bei diesen Versuchen, daß man durch Erhöhung der Temperatur die Anilinausbeute steigern kann. Bei 500° wurden 21 % des angewandten Phenols in Anilin umgewandelt. Daneben war mit steigender Temperatur eine zunehmende Bildung hochsiedender Verbindungen zu beobachten, unter denen Diphenylamin nachgewiesen wurde. Bei 450°

waren etwa 3 % und bei 500° etwa 10 % hochsiedende Verbindungen entstanden. Der Durchsatz betrug bei diesen Versuchen mit Aluminiumoxyd (15 g Katalysator, 2 l NH_3/Stde.) etwa 1,0 g /Stde. Bei Erhöhung des Durchsatzes verschlechterte sich die Anilinausbeute merklich.

Das gebildete Anilin wurde an einer kleinen Kolonne destilliert. Es siedete konstant bei 184°. Mit Acetylchlorid lieferte es das Acetat vom Smp. 115° (Identifizierung durch Mischschmelzpunkt).

Die Versuche mit den verschiedenen Katalysatoren sind in Tafel 14 (s.n.Seite) noch einmal zusammengefaßt. Sie zeigen, daß das Aluminiumoxyd die beste Wirkung besitzt. Als mittelmäßige Katalysatoren sind noch V_2O_5 und TiO_2 hervorzuheben, während alle anderen Stoffe hinsichtlich der Aminbildung nur geringe katalytische Wirkung zeigten. Dasselbe gilt von den unter der Tafel 14 zusammengestellten, mit m-Kresol untersuchten Stoffen. Von diesen lieferte nur der metallische Eisen-Kupfer-Katalysator einen geringen Umsatz zu Toluidin. Interessant ist, daß das Aluminimphosphat im Gegensatz zum Oxyd katalytisch fast unwirksam ist.

2. Aminierung der drei Kresole und des 1,4,2-Xylenols.

Die Versuche über die Aminierung der drei Kresole und des 1,4,2-Xylenols wurden mit Al_2O_3 ausgeführt. Das Verhältnis von Phenol zu Ammoniak betrug etwa 1 : 10. Bei allen untersuchten Phenolen (Merck) setzte der Umsatz zu Aminen bei 400° ein. Die bei 450° erhaltenen Resultate sind in Tafel 15 zusammengestellt. Die Reaktionsprodukte wurden nach Abtrennung des Phenols, wie früher beschrieben (Seite 41 (3)) in primäres Amin und neutrale oder schwach basische Verbindungen

Tafel 14.

Vergleich verschiedener Katalysatoren für die Umsetzung von Phenol mit Ammoniak.

Phenoldurchsatz 0,5-1,0 g/Stde., NH_3 2 l/Stde. Katalysator 10 - 15 g.

Katalysator	Temperatur	% Anilin	% hochsiedende Verbindungen
MoO_3	500°	1 - 2	--
V_2O_5	490°	8,5	Diphenylamin
ThO_2	425°	Spuren	ca. 10
WO_3	480°	1 - 2	--
TiO_2	450°	5	--
Al_2O_3	450°	16	ca. 3
Al_2O_3	500°	21	ca. 10

Folgende Stoffe wurden mit m-Kresol und Ammoniak untersucht.

Silicagel, Kieselgur, A-Kohle, Braunkohlenschwelkoks, Fe-Cu (1 : 1), $FeCl_2$, (2 : 1), $AlPO_4$.

getrennt. Als Umsatz ist die Summe von primärem Amin und hochsiedenden Verbindungen, bezogen auf das Gesamtkondensat, bezeichnet. Die beiden letzten Spalten geben an, wieviel Prozent des Umsatzes aus primärem Amin und aus hochsiedenden Verbindungen, unter anderem sekundärem Amin, bestehen.

Das 1,4,2-Xylenol konnte wegen seines nur schwach sauren Charakters nicht durch Ausschütteln mit Natronlauge abgetrennt werden. Das entstandene Xylidin wurde hier aus der alkalischen Lösung mit Wasserdampf abgeblasen, und so nur der Gehalt an primärem Amin ermittelt.

Tafel 15.

Aminierung verschiedener Phenole an Al_2O_3 bei 450°.

NH_3 2 l/Stde., Katalysator 15 g.

Phenol	Durchsatz g/Stde.	Umsatz %	prim. Amin %	neutr. und schwach bas. Verbindungen %
o-Kresol	0,9	43	--	--
m-Kresol	0,4	58	53	5
p-Kresol	0,5	47	40	7
1,4,2-Xylenol	1,5	--	24	--

Man sieht aus Tafel 15, daß die Kresole und auch das Xylenol bessere Ausbeuten ergeben als die Carbolsäure. Der Umsatz beim o-Kresol beträgt 43 %, beim p-Kresol 47 % und beim m-Kresol sogar 58 %. Die Ausbeute beim 1,4,2-Xylenol ist etwas geringer, was z.T. auf den höheren Durchsatz zurückzuführen ist. Das Kondensat war bei allen Versuchen dunkel gefärbt.

Etwa dieselben Ausbeuten bei den Kresolen wurden auch von B r i n e r[54]) erhalten. Es zeigte sich dann weiterhin, daß man auch hier, wie bei der Carbolsäure, die Ausbeute an Aminen erhöhen kann, wenn man die Temperatur steigert. Die bei 480° erhaltenen Ausbeuten sind aus Tafel 16 zu ersehen.

Tafel 16.

Aminierung verschiedener Phenole an Al_2O_3 bei 480°.

NH_3 2 l/Stde., Katalysator 15 g.

Phenol	Durchsatz g/Stde.	Umsatz %	prim. Amin %	neutr.u. schwach bas. Verbindungen %
o-Kresol	0,5	73	62	11
m-Kresol	0,4	81	64	17
p-Kresol	0,4	65	58	7
1,4,2-Xylenol	0,4	--	45	--

Der Umsatz hatte bei allen Phenolen zugenommen. Während der Gesamtumsatz bei den drei Kresolen infolge der verschieden starken Bildung hochsiedender Verbindungen zwischen 65 % und 81 % differiert, ist die Ausbeute an Toluidinen annähernd bei allen drei Kresolen gleich (58 - 64 %). Wie aus der Tafel 16 hervorgeht, macht sich bei 480° die Bildung der hochsiedenden Nebenprodukte gegenüber 450° in steigendem Maße bemerkbar. Aus diesem Grunde und wegen der beginnenden Zersetzung, auf die im folgenden eingegangen wird, ist der Erhöhung der Temperatur eine Grenze gesetzt.

Zu Identifizierung der entstandenen Amine wurden die Reaktionsprodukte eines jeden Versuchs näher untersucht. Dabei zeigte sich, daß aus den Kresolen bei 480° neben den entsprechenden Toluidinen auch Anilin entstanden war. Die bei 450° gewonnenen Toluidine enthielten kein Anilin. Es war also bei 480° eine teilweise Entmethylierung der Kresole oder der Toluidine eingetreten. Dementsprechend wurde bei 480° im Endgas Methan

festgestellt.

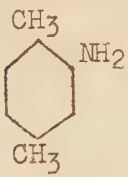
Als Beispiel für den Nachweis des Anilins in den Toluidinen sei die Untersuchung der Reaktionsprodukte aus m-Kresol und Ammoniak beschrieben. Die bei 480° hergestellten, und durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure aus der ätherischen Lösung erhaltenen primären Amine wurden destilliert. Die bis 190° übergehenden, das Anilin enthaltenden Anteile, wurden durch nochmalige Destillation in zwei Fraktionen zerlegt (180-185° und 185-188°). Beide Fraktionen wurden mit Benzoylchlorid in das Benzoylderivat übergeführt. Das aus der Fraktion 180-185° hergestellte Derivat zeigte den Schmelzpunkt des Benzanilids (163°). Es war also Anilin vorhanden. Das aus der zweiten Fraktion erhaltene Derivat war unreiner und schmolz von 155 - 159°. Es ergab mit reinem Benzanilid eine Schmelzpunkterhöhung auf 158-159°. Im ganzen bestanden etwa 10 % des primären Amins aus Anilin. Das über 190° siedende Amin wurde ebenfalls benzoyliert. Das Derivat schmolz von 117 - 119° und gab mit reinem m-Benztoluidid (Smp. 125°) eine Erhöhung auf 119 - 123°. Es lag also anscheinend noch durch geringe Mengen Anilin verunreinigtes m-Toluidin vor.

Auf gleiche Weise wurde bei allen drei Kresolen die Bildung von Anilin bei 480° festgestellt. Jedes Toluidin wurde durch ein Derivat charakterisiert.

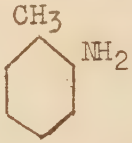
Das aus p-Kresol erhaltene Amin blieb flüssig. (Smp. des p-Toluidins 45°). Es enthielt, wie die beiden anderen Toluidine, ebenfalls Anilin. Das p-Toluidin ließ sich leicht durch die in Äther schwer lösliche Verbindung mit Oxalsäure[58] nachweisen.

Das 1,4,2-Xylidin ergab kein kristallisiertes Derivat; weder das Acetylderivat nach S c h a u m a n n[59], noch die Verbindung mit Benzaldehyd nach P l u g[60] ließen sich herstellen. Das Rohamin siedete sehr uneinheitlich

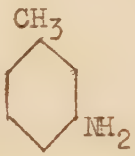
von 200 - 215° (Kp. des 1,4,2-Xylidins 213,5°). Wie die späteren Untersuchungen zeigten, spalten die Xylenole bezw. die Xylidine die Methylgruppen teilweise schon unterhalb 480° ab, sodaß aus dem 1,4,2-Xylenol im ganzen folgende vier primären Amine entstehen können:



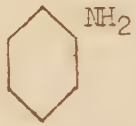
1,4,2-Xylidin
Kp. 213,5°



o-Toluidin
Kp. 199°



m-Toluidin
Kp. 199°



Anilin
Kp. 184°

Damit eine derartige unter Methanbildung verlaufende Entmethylierung eintreten kann, ist die Anwesenheit von Wasserstoff erforderlich. Dieser kann einmal entstanden sein durch Dissoziation des Ammoniaks am Aluminiumoxydkatalysator in Stickstoff und Wasserstoff und ferner durch eine teilweise thermische Zersetzung des Phenols bzw. des gebildeten Amins. Um die Frage zu entscheiden, ob das Ammoniak an Aluminiumoxyd bis 500° in größerem Maße zerfällt, wurde eine bestimmte Menge Ammoniak (1,5 l /Stde.) über Aluminiumoxyd (15 g) geleitet. In dem Endgas wurde das unveränderte Ammoniak durch Titration mit eingestellter Schwefelsäure bestimmt, und der nicht absorbierte Gasrest, das Zersetzungsgas, gemessen und analysiert. Bei 480° waren 0,37 % und bei 500° 0,39 % des übergeleiteten Ammoniaks in Stickstoff und Wasserstoff zerfallen. Es trat also bis 500° keine merkliche Zersetzung des Ammoniaks am Aluminiumoxyd-Katalysator ein.

Die gleichen Versuche wurden mit o-Kresol (0,5 - 1,0 g/Stde.) und Ammoniak (1,5 l/Stde.) angestellt. Dabei zeigte sich (Tafel 17), daß bei 450° nur etwa 1 % des Endgases aus Zersetzungsgas bestand. Der Rest war Ammoniak. Bei

480° betrug der Anteil des Zersetzungsgases am Gesamtendgas 6 % und stieg bei 500° auf 11 %. Wie die Analysen des Zersetzungsgases zeigen, bestanden bei 480° 24,9 % aus Methan. Daneben sind größere Mengen Wasserstoff entstanden, die, wie aus dem Verhältnis von Wasserstoff zu Stickstoff und aus dem Ammoniak-Dissoziationsversuch hervorgeht, nicht aus Ammoniak allein gebildet sein können.

Tafel 17.

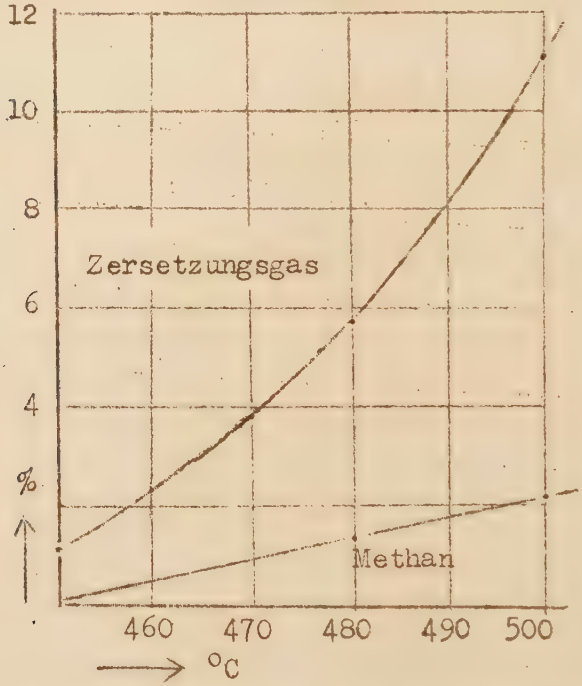
Analysen des Zersetzungsgases beim o-Kresol/Ammoniak-Versuch.

Temperatur	450° %	480° %	500° %
Anteil des Zersetzungsgases am Gesamtendgas	1	6	11
CO_2	nicht	1,0	0,6
s. K. W.	analy-	2,1	0,4
O_2	siert	0,5	1,0
CO		6,0	5,2
H_2		57,1	61,6
CH_4		24,9	19,6
N_2		8,4	11,6

Es tritt also schon bei 480° neben der Entmethylierung auch ein, wenn auch geringer, weiterer Zerfall des Kresols oder des Toluidins ein. Auf das gesamte ammoniakhaltige Endgas berechnet, bestehen bei 480° 1,3 % und bei 500° 2,2 % aus Methan. Dies veranschaulicht Abbildung 2. Die

obere Kurve gibt den Gehalt des ammoniakhaltigen Endgases am gesamten Zersetzungsgas, die untere an Methan allein wieder. Die Differenz zwischen den beiden Kurven wird, wie die Gasanalysen zeigen (Tafel 17), vorwiegend von Wasserstoff ausgefüllt.

Abbildung 2.



Einfluß der Temperatur auf die Zersetzung und Entmethylierung bei der Umsetzung von o-Kresol mit Ammoniak an Al_2O_3.

Aus diesen Versuchen kann man also schließen, daß das Kresol sowie auch das Toluidin bis 450° beständig ist, daß aber bei 480° eine teilweise Entmethylierung und geringe thermische Zersetzung eintritt. Ähnliches beobachtete C a w l e y 61).

Er fand, daß die Methylgruppe der Kresole bei 450° in Gegenwart oxydischer Molybdän-Katalysatoren und Wasserstoff unter Druck kaum angegriffen wurde; dagegen machte sich bei 500° eine starke Entmethylierung bemerkbar.

Die Frage, ob die Entmethylierung vor dem Austausch der OH- gegen NH_2-Gruppe eintritt, ob das Kresol oder erst das gebildete Toluidin entmethyliert wird, ist schwer zu entscheiden. Ein zu diesem Zweck mit p-Toluidin am Aluminiumoxyd-Katalysator angestellter Versuch hatte folgendes Ergebnis: Aus dem bei 480 - 500° übergeleiteten p-Toluidin entstand im Stickstoff- sowie auch im Ammoniakstrom Anilin in einer Ausbeute von etwa 2 %. Im Stickstoffstrom wurden außerdem noch in etwa gleicher Menge hochsiedende Verbindungen gebildet.

Aus diesen konnte ein Körper isoliert werden, der nach Umlösen aus Alkohol und Sublimation im Vakuum bei 66 - 68° schmolz. Durch weiteres Reinigen konnte der Schmelzpunkt nicht erhöht werden. Es handelt sich vielleicht um das bei 79° schmelzende p,p'-Ditolylamin.

Als weitere Zersetzungsprodukte wurden Methan, Äthan und Wasserstoff gefunden. Die Zersetzung schien im Stickstoffstrom etwas größer zu sein als im Ammoniakstrom, im ganzen überstieg sie nicht 4 %. Eine 10 %ige Entmethylierung, wie sie bei der Umsetzung der Kresole mit Ammoniak auftrat, wurde jedenfalls nicht beobachtet. Die Entmethylierung findet wahrscheinlich vorwiegend während des Austausches der Hydroxylgruppe gegen die Aminogruppe statt, in dem Augenblick, in dem die Struktur des gesamten Moleküls stark gelockert ist.

Durch die Zersetzungsprodukte des Phenols oder Amins, soweit sie sich in fester Form auf dem Katalysator niederschlagen, wird die Aktivität des Katalysators zweifellos stark beeinträchtigt. Der Katalysator läßt infolgedessen bei ho-

her Temperatur schneller nach als bei niedriger. Wie aus Tafel 18 zu ersehen ist, ergab der verwendete Aluminiumoxyd-Katalysator bei 480° nach 44 Stdn. Versuchsdauer einen Umsatz von 81 %. Bei Erhöhung der Temperatur auf 500° sank die Ausbeute schon nach weiteren 24 Stdn. auf 32 %. Der Katalysator war jetzt vollkommen schwarz geworden. Eine äußere Kohlenstoffabscheidung konnte nicht festgestellt werden. In einem Versuch, der von vornherein bei 480° betrieben war, machte sich das Nachlassen des Katalysators schon nach 48 Stdn. bemerkbar. Nach weiteren 48 Stdn. war der Umsatz auf 20 % gesunken.

Der unwirksam gewordene Katalysator ließ sich durch Oxydation wieder in den früheren Zustand zurückverwandeln. Zu diesem Zweck wurde er 24. Stdn. mit Luft bei

Tafel 18.

Einfluß der Temperatur auf die Lebensdauer des Al_2O_3-Katalysators

(m-Kresol und Ammoniak.)

Temperatur	Versuchsdauer Stdn.	Durchsatz g/Stde.	Umsatz %	prim. Amin %	neutr. u. schwach bas. Verbindungen %
450°	21	0,4	58	53	5
480°	44	0,4	81	63	17
500°	68	0,3	32	27	5

etwa 450 - 500° behandelt. Er erhielt hierbei seine weiße Farbe wieder und war einem frischen Katalysator an Wirksamkeit meist sogar noch etwas überlegen.

Diese letztere Tatsache ließ versuchen, die Lebensdauer des Oxyds durch Vorerhitzen zu steigern. Ein auf gewöhnliche Weise (400°) hergestelltes Aluminiumoxyd wurde 1 Stde. im elektrischen Tiegelofen auf ca. 1000° erhitzt. Doch änderte sich die Wirksamkeit dadurch nicht merklich.

In einer besonderen Versuchsreihe wurde untersucht, ob sich durch Zusatz fremder Gase zum Ammoniak eine Steigerung der Ausbeuten an Aminen erreichen ließ.

Ein Zusatz von Stickstoff wirkte auf den Umsatz zu Aminen verschlechternd. Es bildeten sich in höherem Maße als bei reinem Ammoniak hochsiedende, fluoreszierende Verbindungen. Ebenso hatte ein Wasserstoffzusatz einen ungünstigen Einfluß. Dagegen wurde bei einem 10 %igen Kohlenoxydzusatz eine Steigerung der Aminausbeuten erreicht. (1,5 l Ammoniak/Stde. + 0,15 l Kohlenoxyd/Stde.) Bei 450° wurden bis 78 % des durchgesetzten m-Kresols zu m-Toluidin umgewandelt, während mit reinem Ammoniak nur ein Umsatz von 58 % erreicht wurde. (s. Tafel 15). Worauf diese Besserung des Umsatzes in Gegenwart von Kohlenoxyd zurückzuführen ist, bleibe dahingestellt. Jedenfalls war nicht nachzuweisen, daß das Kohlenoxyd, wie zunächst anzunehmen war, mit dem Reaktionswasser unter Bildung von Kohlensäure und Wasserstoff reagierte, und auf diese Weise das Gleichgewicht zu Gunsten der Toluidinbildung verschob. Eine längere Haltbarkeit des Aluminiumoxyd-Katalysators wurde durch diesen Kohlenoxydzusatz nicht erreicht.

C. Versuche bei geringem Überdruck.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß die katalytische Umwandlung der Carbolsäure bei gewöhnlichem Druck nur zu etwa 20 % möglich war und daß auch bei den Kresolen kein vollständiger Umsatz erreicht werden konnte, wurden die Versuche bei geringem Überdruck fortgesetzt. Hierbei wurde vor allem auf eine Verbesserung der Ausbeuten und auf eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit Wert gelegt, die sich, wie gezeigt wurde, bei gewöhnlichem Druck durch Temperaturerhöhung wegen der beginnenden Zersetzung des Phenols und Amins nicht steigern ließ.

Zu den Druckversuchen wurde eine stählerne Apparatur benutzt, die in Abbildung 3 (s.Einlage) dargestellt ist. Die gesamte Apparatur einschl. der Vorlage (5) steht unter dem Reaktionsdruck. Das Ammoniak wird einer Bombe entnommen und gelangt zusammen mit dem aus dem Vorratsgefäß (8) zufließenden Phenol in das den Katalysator enthaltende Druckrohr (4) (145 cm lang, 2,8 cm lichte Weite). Das Zutropfgefäß (8) steht durch eine Kapillare unter dem Reaktionsdruck; die Zutropfgeschwindigkeit wird durch ein Nadelventil geregelt.
Das Kontaktrohr liegt in einem gasbeheizten Aluminiumblockofen. Die Reaktionsprodukte sammeln sich unter Druck am Ende der Apparatur in einer Vorlage (5), aus der sie von Zeit zu Zeit durch ein Ventil abgelassen werden können. Das Reaktionsgas gelangt durch ein Entspannungsventil (2) in eine weitere Vorlage (6), die als Stoßdämpfer für den folgenden Rotameter (7) dient und in der sich etwa mitgerissene Flüssigkeitsteilchen niederschlagen. Die Gasmenge wurde mit einem Rotagasmesser gemessen. Dieser war zuvor durch Titration der durchgehenden Ammoniakmenge geeicht worden

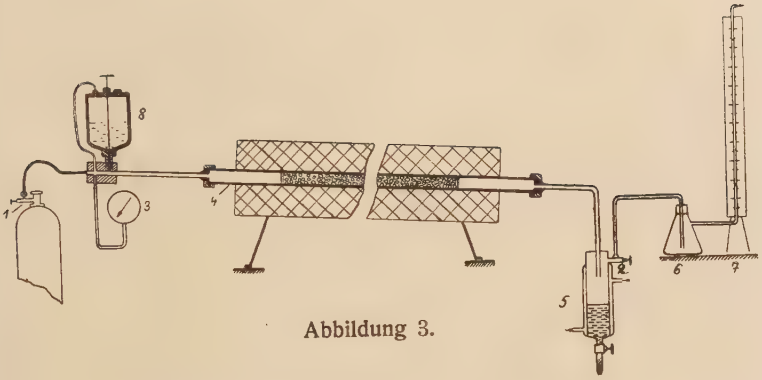


Abbildung 3.

Versuchsanordnung für die Darstellung von Anilin unter Druck.

Die Druckvorlage (5) wurde durch einen Wassermantel erwärmt, damit sich dort kein flüssiges Ammoniak kondensierte. Der Druck und die Strömungsgeschwindigkeit wurden durch das Bombenventil (1) und das Entspannungsventil (2) geregelt. Das Manometer (3) war wegen der korrodierenden Wirkung des Ammoniaks auf die Messingspirale mit Paraffinöl gefüllt. Schon die ersten Versuche zeigten, daß sich bei Anwendung eines Überdruckes von 5 at eine bedeutende Steigerung des Umsatzes und vor allem des Durchsatzes erreichen ließ.

Es erwies sich bald als vorteilhafter, nicht bei 5 at, sondern bei etwa 10 at zu arbeiten. Dies ist der Dampfdruck des flüssigen Ammoniaks bei Raumtemperatur, (bei 20° 8,46 at, 30° 11,5 at) der bei Verwendung der handelsüblichen Druckflaschen unmittelbar zur Verfügung steht. Eine Druckregulierung ist dann nicht mehr erforderlich. Das Bombenventil (1) wird ganz geöffnet und die Strömungsgeschwindigkeit des Ammoniaks wird durch das Entspannungsventil (2) geregelt. Ein Arbeiten bei mehr als 10 at im strömenden Gas würde bei Ammoniak, hinsichtlich der Herstellung und Aufrechterhaltung des Druckes größere apparative Schwierigkeiten mit sich bringen. Jedenfalls erscheint es nicht notwendig für die Durchführung der Reaktion Drucke bis zu 150 at anzuwenden, wie es in dem D.R.P. 570 365[62]) beschrieben wird, das während der Fertigstellung dieser Arbeit erschien. Nach dem Patent läßt sich der Umsatz von Phenolen mit Ammoniak zu aromatischen Aminen in Gegenwart von Aluminiumoxyd auf 90 % und mehr steigern, wenn man Drucke von 150 at anwendet. Hierzu sind dann besondere Vorrichtungen für die Zugabe des Ammoniaks erforderlich. Das flüssige Ammoniak wird gemeinsam mit dem Kresol bei 450° in ein verkupfertes, mit Aluminiumoxyd gefülltes Hochdruckrohr eingespritzt. Durch entsprechende Drosselung der abziehenden Gase wird im Reaktionsrohr ein Druck von 150 at eingehalten.

Ein weiteres noch zu erwähnendes Patent[56] beschäftigt sich mit der Umwandlung von Phenolen in Amine unter Druck in Gegenwart eines Chlorid-Katalysators, der mehrere Wertigkeitsstufen besitzen muß, wie z.B. Eisen- oder Kupferchlorid. Die Phenole werden in einem Autoklaven mit Ammoniak in Gegenwart des Katalysators längere Zeit (bis 12 Stdn.) auf 350 - 400° erhitzt. Die Umsetzung zu Anilin scheint, wie aus den Angaben des Patents zu schließen ist, nur unvollständig zu sein.

Eigene Versuche.

1. m-Kresol.

Zu den Druckversuchen wurden 50 g Aluminiumoxyd angewandt. Das Entspannungsventil wurde auf eine Ammoniak-Strömungsgeschwindigkeit von 10 l/Stde. eingestellt. Das Verhältnis von m-Kresol zu Ammoniak variierte zwischen 1 : 4 und 1 : 10. Die Ergebnisse des Versuchs sind in Tafel 19 zusammengestellt. Bei Anwendung eines Überdruckes von 5 at konnte bei 400°, einer Temperatur, bei der bei gewöhnlichem Druck die Aminierung eben beginnt, ein Umsatz von 58 % erzielt werden und bei Anwendung von 10 at betrug der Umsatz sogar 76 %, allerdings bei etwas geringerem Durchsatz. Durch Erhöhung der Temperatur auf 450° steigerte sich der Umsatz bei 5 at auf 80 % und bei 10 at auf 84 % bei gleichen Durchsätzen von 8,5 g/Stde. Der Katalysator wurde 25 Stdn. benutzt. Um die Reproduzierbarkeit der Werte zu prüfen, wurde ein neuer, auf gleiche Weise hergestellter Katalysator untersucht. Die Versuche 6 und 7, die mit diesem Katalysator ausgeführt sind, zeigen, daß bei 10 at und 450° Umsätze von 91 % erreicht wurden.

Tafel 19.

Aminierung von m-Kresol mit NH_3 bei 5 - 10 at.

Vers. No.	Druck at	Temper. °C	Durchs. g/Stde.	Umsatz %	Versuchsdauer Stdn.
1	5	400	6,7	58	9
2	10	400	4,2	76	14
3	5	450	8,5	80	17
4	10	450	8,5	84	20
5	10	450	17,5	79	25
6	10	450	5,7	91	7
7	10	450	11,3	90	13

Aus diesen Ergebnissen ist zu ersehen, daß bei Anwendung eines geringen Überdruckes die Reaktion schon bei 400° mit guten Ausbeuten vor sich geht. Während bei 450° bei gewöhnlichem Druck nur 58 % (s.Tafel 15) des durchgesetzten m-Kresols in m-Toluidin umgewandelt wurden, betrug der Umsatz bei derselben Temperatur und 10 at bis zu 91 %. Dabei konnte der Durchsatz gegenüber gewöhnlichem Druck verzehnfacht werden (bez. auf gleiches Kontaktgewicht), ohne daß der Umsatz merklich sank (Versuch 5). Wie Versuch 3 und 4 zeigen, besteht bei 450° zwischen 5 und 10 at kein großer Unterschied in der Ausbeute.

Das erhaltene m-Toluidin war reiner als das bei gewöhnlichem Druck dargestellte. Nach Abtrennung des unveränderten m-Kresols durch Ausschütteln mit Alkali aus der ätherischen Lösung wurde das Amin destilliert. Der Siedebeginn lag bei 195°. Bis 202° gingen 93,5 % der Gesamtmenge

über (D_4^{15} = 0,993, Literatur 0,992). Das Amin bestand also fast ausschließlich aus m-Toluidin. Das sekundäre Amin, das in den hochsiedenden Anteilen vorhanden sein mußte, wurde nicht aufgefunden. Die Reaktion verläuft also bei Anwendung eines Ammoniaküberschusses sehr vollständig in Richtung der Bildung des primären Amins.

Bei diesen Druckversuchen, die in einem Eisenrohr stattfanden, wurde ebenso wie bei gewöhnlichem Druck im Glasrohr bis 450° keine merkliche Zersetzung des Ammoniaks und des Kresols beobachtet. Bei 450° bestand das Endgas zu 99 % aus Ammoniak und nur zu 1 % aus Zersetzungsgas, das nur Spuren Methan enthielt.

2. Carbolsäure.

Am deutlichsten ist der Fortschritt, der durch Anwendung eines Überdruckes bewirkt wird, bei der Carbolsäure zu erkennen. Während B r i n e r[28] nur 12 % Anilin erhielt, und bei den eigenen Versuchen bei höherer Temperatur nur ein Umsatz von 21 % erzielt werden konnte, wurden bei einem Überdruck von 10 at bis zu 95 % der Carbolsäure in Anilin umgewandelt. Unter Druck ließ sich die Carbolsäure ebenso gut umsetzen wie die Kresole.

Um die Carbolsäure (Smp. 42°) in das Kontaktrohr zuzutropfen, wurde das Zutropfgefäß durch eine mit warmen Wasser durchflossene Bleischlange erwärmt. Es wurden 60 g Al_2O_3 benutzt. Der Druck betrug 10 at, die Ammoniak-Strömungsgeschwindigkeit 10 l/Stde. Die Ergebnisse sind aus Tafel 20 ersichtlich. Schon bei 400° wurden 58 % umgesetzt. Bei derselben Temperatur entstehen bei gewöhnlichem Druck nur ganz geringe Mengen Anilin. Bei 450° steigerte sich der Umsatz bei einem Durchsatz von 20 g/Stde. auf 60 % und bei halbem Durchsatz auf 81 %. Bei Erhöhung der Temperatur auf

480° nahm der Umsatz auf 94 % zu. Im ganzen wurden in 22 Stdn. 234 ccm Carbolsäure durchgesetzt.

Tafel 20.

Aminierung von Carbolsäure mit Ammoniak bei 10 at.

Katalysator: 60 g Al_2O_3, NH_3 10 l/Stde.

Temperatur °C	Durchsatz g/Stde.	Umsatz %	Versuchsdauer Stde.
400	7,5	58	7
450	20,0	60	10
450	10,0	81	15
480	10,0	94	22

Die bei 450° und 480° hergestellten Amine wurden getrennt untersucht, um festzustellen, ob bei höherer Temperatur eine stärkere Zunahme der hochsiedenden Verbindungen eingetreten war. Nach Abtrennen des nicht umgesetzten Phenols wurden die Amine destilliert. Die Destillation begann in beiden Fällen bei 180°. Innerhalb 2°, von 184 - 186°, gingen etwa 86 % der Gesamtmenge über. Bis 190° waren von dem bei 450° hergestellten Anilin 93,4 % und von dem bei 480° hergestellten Anilin 92,9 % überdestilliert. Die Menge des Rückstandes war bei 450 und 480° fast gleich. Wie später noch ausgeführt wird, trifft dieses für die Carbolsäure beobachtete Verhalten nicht zu für höhere Phenole. Bei diesen ist die Verharzung und die Bildung hochsiedender Verbindungen bei 480° erheblich höher als bei 450°. Die Dichte des Anilins betrug 1,027 (Literatur 1,027). Im Destillationsrückstand wurde das Diphenylamin nachgewiesen.

In einem größeren Versuch wurden 403 ccm Anilin (D_4^{15} = 1,0255) in 37 Stdn. aus Carbolsäure und Ammoniak hergestellt. Zu diesem Versuch wurden 100 g Al_2O_3 verwandt. Als Nebenprodukt entstand in geringer Menge Diphenylamin, das nach mehrmaligem Umlösen aus synthetischem Benzin nach Franz F i s c h e r und T r o p s c h sehr rein erhalten wurde. Es schmolz bei 55°; der Mischschmelzpunkt mit reinem Diphenylamin lag ebenfalls bei 55° (Literatur 54°).

Zusammenfassend haben diese Versuche ergeben, daß bei Anwendung eines Überdruckes von 10 at die Carbolsäure fast vollständig in Anilin übergeführt werden kann. Das erhaltene Anilin hat einen Reinheitsgrad von über 90 %.

3. Technisches Kresol (Trikresol).

Das verwendete technische Kresol (D.A.B. 4) bestand in der Hauptsache aus den drei Kresolen und in geringerer Menge auch aus Xylenolen. Es hatte folgende Siedegrenzen: bis 190° 1 %, bis 200° 63,8 %, bis 202° 88,5 %, bis 210° 98,0 %. Die Ergebnisse der Umsetzung mit Ammoniak sind aus Tafel 21 zu ersehen. Der Druck betrug bei allen Versuchen 10 at. Wie die Tafel zeigt, wurden bei 450° und einem Druck von 10 at anfänglich 81 % und nach 5 Stdn. 87 % des technischen Kresols umgesetzt. Anscheinend nahm die Wirksamkeit des Kontaktes im Lauf des Versuchs zunächst noch zu. Wie Versuch 3 zeigt, ließ sich durch Erhöhung der Ammoniakmenge auf das Doppelte der Umsatz bei 450° nicht weiter verbessern; er nahm in Gegenteil, wahrscheinlich infolge der zu hohen Strömungsgeschwindigkeit auf 77 % ab. Dagegen konnte durch Erhöhung der Temperatur auf 480° der Umsatz beträchtlich gesteigert werden;

das Kresol wurde selbst bei einem Durchsatz von 20 g/Stde. (Versuch 4) zu 90 % umgesetzt.

Tafel 21.

Aminierung von technischem Kresol mit NH_3 bei 10 at.

Katalysator: 50 g Al_2O_3.

Vers. Nr.	Temp. °C	NH_3 l/Stde.	Durchsatz g/Stde.	Umsatz %	Versuchs-dauer Stdn.
1	450	10	9,0	81	2
2	450	10	9,0	87	5
3	450	20	10,5	77	12
4	480	10	20,0	90	20

Wie die Analysen des ammoniakfreien Endgases erkennen lassen, enthielt das Reaktionsgas bei dem Versuch mit technischem Kresol bereits bei 450° Methan.

Gasanalysen des ammoniakfreien Endgases.

	450° %	480° %
CO_2	1,2	1,2
s.K.W.	0,4	2,3
O_2	0,0	0,0
CO	0,7	2,7
H_2	57,8	56,0
CH_4	18,4	26,0
N_2	21,5	11,8

Da die Kresole nach den vorhergehenden Versuchen bei dieser Temperatur noch keine Methylabspaltung erleiden, ist das Auftreten von Methan auf die in dem technischen Kresol anwesenden höheren Phenole, wie Xylenole, zurückzuführen, die bei 450° schon teilweise entmethyliert werden.

Das Rohkondensat enthielt 15,8 % Wasser (Xylolmethode). Das entphenolierte, getrocknete Amingemisch hatte undestilliert eine Dichte von 1,015. Sein Siedeverhalten ist in Tafel 22 angegeben. Der Siedebeginn lag sehr tief (120°). Die bis 160° übergehenden Anteile rochen pyridinartig und waren nicht vollständig in Salzsäure löslich.

Tafel 22.

Siedeverhalten der aus technischem Kresol erhaltene Amine.

Fraktion	Volum %	D_4^{15}
bis 160°	4,0	--
" 195°	7,0	--
" 210°	66,4	0,998
" 230°	82,1	1,000

Die Fraktion 160-195° gab mit Chlorkalk schwach die Anilinreaktion. Die Hauptmenge der Amine ging zwischen 195 und 210° über (Toluidine). Der Rückstand betrug 17,9 %, er war wesentlich höher als bei den Versuchen mit Carbolsäure und den Kresolen. Es ist hier eine stärkere Verharzung und Bildung hochsiedender Verbindungen eingetreten. Der Rückstand enthielt 8 % unverbrennliches, anorganisches Material (Fe, Cu und Al), das aus der Apparatur und dem Kontakt stammte.

Zusammenfassend haben diese Versuche ergeben, daß das technische Kresol bei 10 at Überdruck in Gegenwart von Aluminiumoxyd bei 480° bis zu 90 % mit Ammoniak umgesetzt werden konnte. Es ist jedoch bei der Aminierung der Kresole und in noch stärkerem Maße bei den höheren Phenolen vorteilhafter bei 450° zu arbeiten, da der Katalysator bei dieser Temperatur eine bedeutend größere Haltbarkeit besitzt.

4. Hochsiedende Phenole.

Die untersuchte technische Phenolfraktion (D_4^{15} = 1,022) siedete zwischen 208 und 230°. Sie enthielt neben geringen Mengen m- und p-Kresol vorwiegend Xylenole und höhere Phenole. Bis 211° gingen 40 Vol.%, bis 220° 96 Vol.% und bis 230° 99 Vol.% über. Die Ergebnisse der bei 10 at durchgeführten Versuche sind in Tafel 23 zusammengestellt.

Tafel 23.

Aminierung hochsiedender Phenole mit NH_3 bei 10 at.

Katalysator: 75 g Al_2O_3, NH_3 10 l/Stde.

Temperatur °C	Durchsatz g/Stde.	Umsatz %	Versuchsdauer Stdn.
430	13,0	58	8
450	11,0	76	16
480	11,0	85	23

Wie ersichtlich, wurden bei etwa gleichen Durchsätzen bei 430° 58 %, bei 450° 76 % und bei 480° 85 % der hochsiedenden Phenole umgesetzt. Die Ausbeuten sind also etwas kleiner als bei den niederen Phenolen. Der Grund hierfür liegt in der stärkeren Verharzung und Zersetzung der hochsiedenden Phenole. Schon bei 430° wurde deutlich das Auftreten von Methan im Endgas beobachtet. Das ammoniakfreie Endgas hatte bei 430° und 450° folgende Zusammensetzung.

Gasanalysen des ammoniakfreien Endgases.

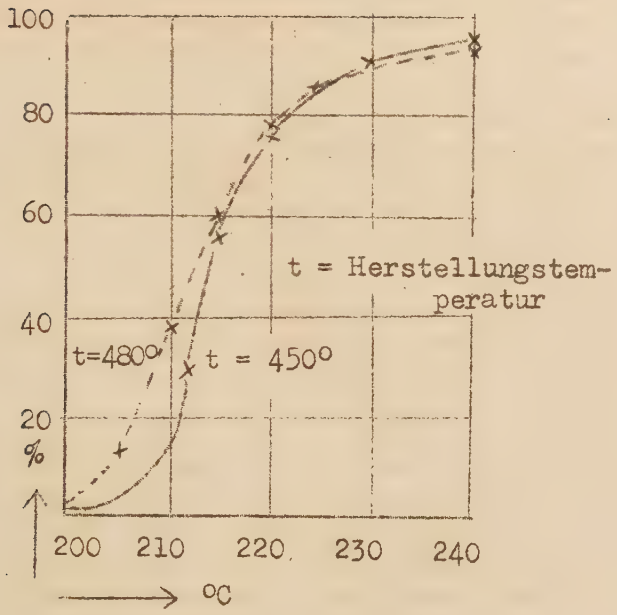
	430° %	450° %
CO_2	0,9	1,4
s.K.W.	1,7	1,7
O_2	0,0	0,0
CO	2,0	1,7
H_2	69,0	60,0
CH_4	22,8	29,3
N_2	3,6	5,9

Die aus den hochsiedenden Phenolen bei 450° und bei 480° hergestellten Rohamine wurden getrennt auf folgende Weise untersucht.

Aus der stark alkalisch gemachten Lösung wurden die Amine mit Wasserdampf abgeblasen, aus dem Destillat mit Äther extrahiert, getrocknet und destilliert. Aus dem Wasserdampfdestillationsrückstand wurden hierauf nach Ansäuern die unverändert gebliebenen Phenole mit Wasserdampf übergetrieben und abgetrennt.

Die bei 450 und 480° gewonnenen Amine zeigten folgenden, in Abbildung 4 wiedergegebenen Siedeverlauf.

Abbildung 4.



Einfluß der Herstellungstemperatur auf das Siedeverhalten der Amine.

Wie aus den Siedekurven zu erkennen ist, machte sich ein deutlicher Einfluß der Herstellungstemperatur auf das Siedeverhalten der Amine bemerkbar, in der Weise, daß die bei 480° gewonnenen Amine niedriger siedeten, als die von 450°. Z.B. gingen von dem bei 450° hergestellten Amingemisch

bis 210° 15 % über, während die Amine von 480° bis zur gleichen Temperatur zu 38,8 % überdestillierten. Der Grund hierfür liegt, wie erwähnt, in der stärkeren Abspaltung von Methylgruppen und einer entsprechenden Bildung der niederen Anilinhomologen bei höheren Temperaturen.

Einen nur geringen Unterschied im Siedeverhalten wiesen die wiedergewonnenen, am Kontakt nicht umgesetzten Phenole des Versuchs 450 und 480° sowohl untereinander als auch gegenüber den Ausgangsphenolen auf.

Die nach dem Abblasen der Amine und Phenole hinterbleibende Lösung enthielt noch harzartige, schmierige Produkte. Sie waren z.T. in Äther, z. T. in Salzsäure löslich, zeigten also teilweise schwach basischen Charakter. Carbazol oder Carbazolhomologen ließen sich in dem Rückstand nicht nachweisen. Die Menge der harzigen Produkte war wesentlich größer als bei der Aminierung der niederen Phenole.

Bei den im vorangehenden beschriebenen Druckversuchen wurde nur der bei gewöhnlichem Druck wirksamste Katalysator, das Aluminiumoxyd, verwendet. Es besteht die Möglichkeit, daß auch einer der bei gewöhnlichem Druck nur wenig wirksamen Katalysatoren sich unter Druck ebenfalls für die Aminierung der Phenole eignet. Von diesen wurde im folgenden zur Orientierung noch das Titandioxyd untersucht. Das Titandioxyd wurde wie früher beschrieben hergestellt. Als Phenol wurde Carbolsäure verwendet, an der sich die Steigerung der Wirksamkeit des Katalysators gegenüber gewöhnlichem Druck am besten verfolgen läßt. Bei einem Versuchsdruck von 10 at wurden bei 450° 34 % der Carbolsäure umgesetzt. Dies bedeutet gegenüber gewöhnlichem Druck (5 %) zwar eine wesentliche Steigerung, doch wurde die Wirksamkeit des Aluminiumoxyd-Katalysators bei weitem nicht erreicht. Weitere Untersuchungen wurden bisher

nicht ausgeführt, sodaß es nicht sicher ist, ob der Katalysator schon in der günstigsten Form zur Anwendung gelangte.

D. Die Umkehrung der Aminierungs-Reaktion.

Im Anschluß an die Versuche über die katalytische Aminierung der Phenole ist auch der umgekehrte Vorgang, die Umsetzung von Anilin mit Wasserdampf zu Phenol und Ammoniak, untersucht worden.

$$C_6H_5NH_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + NH_3$$

Über diese Reaktion finden sich in der Literatur nur wenige Angaben. B e r t h e l o t[34] hat versucht, durch Erhitzen von Anilin mit einem 10 fachen Überschuß von Wasser im geschlossenen Gefäß auf 310°, Phenol darzustellen. Auch nach längerem Erhitzen (20 Stdn.) konnte er kein Phenol nachweisen. M e y e r und T a n z e n[63] leiteten Anilin mit Wasserdampf bei hohen Temperaturen durch ein Porzellanrohr. Ihre Versuche waren ebenfalls ergebnislos. Später gelang es M e y e r und W e s c h e[64] auf gleiche Weise Anilin mit Wasserdampf in geringer Menge umzusetzen. Die günstigste Temperatur der Phenolbildung soll zwischen 550 und 700° liegen. Alle genannten Verfasser arbeiteten ohne Katalysatoren. Im folgenden ist die Umsetzung von Anilin mit Wasserdampf in Gegenwart von Katalysatoren untersucht worden.

Das Anilin und das Wasser wurden im Stickstoffstrom über den Katalysator geleitet. Hierzu diente die für die Aminierung der Phenole bei gewöhnlichem Druck benutzte Apparatur. (s.Seite 4) Sie wurde mit zwei Dampfsättigern versehen. (Abbildung 5 s. Einlage) Der erste Sättiger enthielt das Anilin, der zweite das Wasser. Der als Trägergas benutzte Stickstoff trat in jeden Sättiger mit bekannter Strömungsgeschwindigkeit ein und belud sich mit Wasser- bezw. Anilindampf. Die beiden Gasströme vereinigten sich vor dem Eintritt

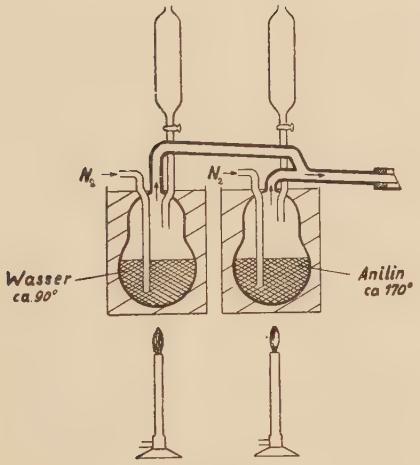


Abbildung 5.

Versuchsanordnung für die Umsetzung von Anilin mit Wasser.

in das Kontaktrohr. Die Verbindungsstücke von den Sättigern zum Kontaktofen waren mit Asbest und Wasserglas gut wärmeisoliert. Der Stickstoffstrom wurde möglichst niedrig gehalten, um eine zu große Verdünnung der Reaktionsteilnehmer zu vermeiden. Anilin und Wasser standen im Verhältnis von 1 : 2. (1 l Anilindampf, 2 l Wasserdampf und 1,5 l N_2/Stde.)

Das gebildete Phenol wurde mit Wasserdampf aus dem angesäuerten Kondensat abgeblasen und aus dem Destillat mit Äther extrahiert.

Die Umsetzung des Anilins mit Wasserdampf wurde zunächst in Gegenwart von Tonscherben untersucht. Bis 480° war keine Veränderung des Anilins nachzuweisen. Oberhalb 480° bildete sich spurenweise Phenol (durch $FeCl_3$-Reaktion nachgewiesen).

An Cr_2O_3 (hergestellt aus dem Nitrat durch Zersetzen in Luft bei 400°) wurde oberhalb 480° eine geringe Ammoniakbildung beobachtet. Bei 500° war etwa 1/2 % Carbolsäure entstanden.

Fe_2O_3 (durch Zersetzen des Nitrats) ließ schon von 350° an eine schwache Ammoniakbildung erkennen. Erst bei 450° wurde Phenol nachgewiesen. Die Ausbeute war nicht größer als beim Cr_2O_3.

Cu (durch Reduktion von CuO mit H_2) lieferte bis 600° keine besseren Ergebnisse. Es bildeten sich nur geringe Mengen Phenol und Ammoniak.

Das Al_2O_3, das sich als wirksamster Katalysator für die Anilindarstellung erwiesen hatte, lieferte auch bei der umgekehrten Reaktion die besten Ergebnisse. Der Katalysator war auf die früher beschriebene Weise hergestellt. Beim Überleiten von Anilin und Wasserdampf (1 : 2) machte sich von 400° an starker Ammoniakgeruch bemerkbar. Im Kondensat wurde Diphenylamin nachgewiesen, dagegen keine Carbolsäure. Das Diphenylamin war also anscheinend aus zwei Molekülen Anilin nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5\text{-}NH\text{-}C_6H_5 + NH_3$$

Dieselbe Umsetzung beobachteten S a b a t i e r und Mitarbeiter[65] beim Überleiten von Anilin über einen Nickelkatalysator. Erst von 500° an trat bei der vorliegenden Untersuchung Carbolsäure auf. Bei dieser Temperatur wurden 6 % des angewandten Anilins zu etwa gleichen Teilen in Carbolsäure und Diphenylamin umgewandelt.

Beide Substanzen wurden gemeinsam aus der sauren Lösung mit Wasserdampf abgeblasen und durch Destillation voneinander getrennt. (Phenol Kp. 181°, Diphenylamin Kp. 302°) Das Phenol kristallisierte sofort beim Destillieren im Kühler. Das Diphenylamin schmolz bei 52 - 53° und wurde durch den Mischschmelzpunkt mit reiner Substanz 53 - 54° identifiziert. (Smp. des reinen Diphenylamin 54°).

Diese Versuche haben also ergeben, daß man Anilin mit Wasserdampf am Aluminiumoxyd-Katalysator in geringem Maße (6 %) zu Phenol und Ammoniak umsetzen kann. Dabei entsteht gleichzeitig Diphenylamin.

Zusammenfassung des II. Teils.

In Teil II der Arbeit wurde die katalytische Umwandlung der Phenole mit Ammoniak in Anilin und seine Homologen untersucht. Bei Atmosphärendruck ließen sich Carbolsäure zu 21 %, die Kresole zu 65 - 81 %, das 1,4,2-Xylenol zu 45 % in die entsprechenden Amine überführen. Von den zahlreichen untersuchten Katalysatoren hatte Al_2O_3 die beste, TiO_2 und V_2O_5 eine mittelmäßige katalytische Wirkung. Die günstigste Temperatur bei dem Al_2O_3-Katalysator lag bei 480 - 500°. Bei dieser Temperatur trat schon eine teilweise Entmethylierung der höheren Phenole ein. Die

Wirksamkeit des Katalysators ließ, vor allem bei höheren Temperaturen, verhältnismäßig schnell nach. Durch Oxydation mit Luft bei 450° erhielt der Katalysator seine ursprüngliche Wirksamkeit wieder.

Durch Anwendung geringer Überdrucke von 5 - 10 at ließ sich die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich erhöhen. Es gelang auf diese Weise die Phenole in Gegenwart von Al_2O_3 zu 85 - 95 % mit Ammoniak umzusetzen. Der Durchsatz an Phenol konnte dabei gegenüber gewöhnlichem Druck auf das 10-fache gesteigert werden. Die Reaktionsprodukte bestanden vorwiegend aus primären Aminen und enthielten nur in geringer Menge sekundäre Amine und andere hochsiedende Verbindungen. Die günstigste Temperatur lag bei 450°. Nach dieser Methode wurden Anilin, m-Toluidin, „Tritoluidin" und hochsiedende Amine aus den entsprechenden Phenolen hergestellt.

Schließlich wurde noch die Umsetzung von Anilin mit Wasserdampf an verschiedenen Katalysatoren untersucht. Auch hier erwies sich Al_2O_3 als der beste Katalysator.

III. Teil.

Untersuchungen über die Zusammensetzung, Reduktion und Aminierung der Abwasserphenole.

In Teil III der Arbeit sind die beiden in Teil I und II beschriebenen Methoden der Phenolumwandlung in Benzolkohlenwasserstoffe und Amine auf ein technisches Phenolgemisch angewandt worden, das neuerdings auf den Kokereien des Ruhrgebietes und anderer Industriegebiete größere Bedeutung erlangt hat. Es handelt sich um die im Gaswasser gelösten Phenole, die früher in die Flüsse abgelassen wurden. Ihre Gewinnung erfolgt heute nach dem P o t t - H i l g e n s t o c k-Verfahren. Nach diesem Verfahren werden die Phenole in sog. Entphenolungsanlagen aus dem Gaswasser mit Benzol ausgewaschen und aus der benzolischen Lösung mit Natronlauge extrahiert. Hinsichtlich der Einzelheiten dieses Verfahrens sei auf die bereits vorliegende umfangreiche Literatur verwiesen[66-71].

Über die Zusammensetzung der Abwasserphenole, die je nach dem Betriebsgang der Kokerei schwankt, sind in der Literatur nur wenige Angaben vorhanden.

Nach W i e g m a n n[66] beträgt das Verhältnis von Carbolsäure zu den Kresolen im Gaswasser 1 : 1 bis 1 : 0,8. Da die Carbolsäure wegen ihrer größeren Wasserlöslichkeit schwerer auswaschbar ist als die Kresole, schwankt die Zusammensetzung der extrahierten Phenole mit dem Grade der Auswaschung. H o e n i n g[67] gibt bedeutend niedrigere Zahlen für den Carbolsäuregehalt der Abwasserphenole an. Nach H o e n i n g enthielt eine Phenolprobe bei 75 %iger Auswaschung nur etwa 20 % und bei 90 %iger Auswaschung 31 % Carbol-

säure. Werte von über 40 % Carbolsäure wurden entgegen anderslautenden Literaturangaben auf der Kokerei M a t h i a s S t i n n e s noch nie festgestellt.

Wegen der späteren katalytischen Umsetzungsversuche mit den Abwasserphenolen war es erwünscht, zunächst Näheres über ihre Zusammensetzung zu wissen.

A. Untersuchungen über die Zusammensetzung der Abwasserphenole.

Die von der Emschergenossenschaft entgegenkommenderweise zur Verfügung gestellte technische Phenolatlauge (Kokerei Thyssen 4/8) enthielt, wie durch Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure festgestellt wurde, etwa 23 - 24 % Phenole (wasserfrei). Sie hatte einen Gesamtalkaligehalt von 13 %. Aus dem Phenolgehalt ließ sich, unter Zugrundelegung des Molekulargewichts der Carbolsäure, ungefähr berechnen, wieviel Gewichtsprozent des Gesamtalkalis an Phenol gebunden waren und wieviel als freies Alkali vorlagen. Es ergaben sich etwa folgende Werte:

Gesamtalkaligehalt der Lauge	13 %
an Phenol gebunden (berechnet f.Carbolsäure)	10%
freies Alkali	3%

Die technische Phenolatlauge stellt eine schwarze nach Ammoniak und Pyridin riechende Flüssigkeit dar, in der noch geringe Mengen fester Teilchen suspendiert sind. Eine größere Menge dieser Phenolatlauge (26 l) wurden nach mehrtägigem Stehen vorsichtig vom abgesetzten Schlamm abgegossen und mit Wasserdampf klargedampft. Dabei ging Ammoniak über, und es wurden etwa 0,3 Vol.% Neutralöl (Benzol) und Pyridin erhalten. In Anlehnung an das technische Verfahren der Phenolgewinnung aus dem Mittelöl wurden die Phenole aus der Phenolatlauge durch Kohlensäure in Freiheit gesetzt. Die hierbei leicht auftretende, lästige Bildung von Natriumbicarbonat läßt sich durch Erwärmen oder durch entsprechende Verdünnung der Lösung vermeiden. Aus 26 Litern Phenolatlauge wurden auf diese Weise etwa 8 l Rohphenole erhalten. Diese enthielten, nach der Xylolmethode bestimmt, 15,7 % Wasser. Nach Abtrennung der Phenole im Scheidetrich-

ter enthielt die hinterbleibende wäßrige Lösung noch etwa 3 Vol.% Phenole (vorwiegend Carbolsäure), die durch Extraktion mit Äther im Perforator gewonnen wurden.

Es lag die Möglichkeit nahe, daß in der Phenolatlauge neben den Phenolen auch Säuren vorhanden waren. Um diese zu gewinnen, wurde die von den Phenolen befreite, noch dunkle Lösung durch Eindampfen konzentriert und mit Schwefelsäure angesäuert. Hierbei fiel neben einer größeren Menge Natriumsulfat ein schwarzer, flokkiger Niederschlag aus. Er wurde abfiltriert, getrocknet und verascht. Sein Aschegehalt betrug 78 %, er bestand also zum größten Teil aus anorganischem Material. Die angesäuerte Lösung wurde mit Äther im Perforator extrahiert. Die gewonnene ätherische Lösung enthielt neben Säuren noch einen Teil Phenole. Die Säuren wurden mit Soda ausgeschüttelt, der Sodaextrakt mit Schwefelsäure angesäuert und erneut ausgeäthert. Hierbei wurden 18 ccm Säuren gewonnen. Ihre Menge war also sehr gering, sie entspricht 0,2 % des Rohphenols. In den unter 150° siedenden Anteilen der Säuren konnte durch qualitative Reaktionen die Anwesenheit von Ameisensäure (Reduktionsreaktionen) und von Essigsäure festgestellt werden. Die über 180° siedenden Säuren kristallisierten in der Vorlage. Die nähere Untersuchung (Kristallisation und Sublimation im Vakuum) ergab, daß es sich vorwiegend um Benzoesäure handelte (Smp. 122°). Nach dem Geruch zu schließen, enthielt das Säuregemisch ferner noch Fettsäuren, allerdings wohl in sehr geringer Menge. Hinsichtlich der Herkunft der hier aufgefundenen Säuren bleibe es dahingestellt, ob sie in der Phenolatlauge von vornherein zugegen waren, oder erst während der Behandlung der stark alkalischen Lösung entstanden.

Von den erhaltenen Rohphenolen wurde die Hälfte zu analytischen Untersuchungen verwandt.

Die andere Hälfte diente für die Reduktions- und Aminierungsversuche.

Destillation der Phenole.

Etwa 4 l der wasserhaltigen Rohphenole wurden aus einer eisernen Teerblase (ca. 5 l Inhalt) destilliert. Die Entwässerung der Phenole erfolgte in der Weise, daß das zuerst übergehende Wasser/Phenol-Destillat im Scheidetrichter getrennt wurde. Die abgetrennten Phenole wurden darauf zusammen mit dem aus der wäßrigen Schicht durch Äther extrahierten Phenolanteil in die Teerblase zurückgegeben. Der Verlauf der Destillation ist aus Tafel 24 zu ersehen.

Tafel 24.

1. Destillation der Phenole (wasserfrei).

Gesamtmenge 3500 ccm, Siedebeginn 95°.

Fraktion	Vol.%	E. P. °C	Gew.% Carbolsäure
bis 170°	2,9	flüssig	--
" 185°	44,4	28,2	78,9
" 190°	80,0	19,1	63,4
" 195°	91,3	nach Zugabe von Carbols.	16,8
über 195°	6,9	--	--

Es wurden 4 Fraktionen aufgefangen. In jeder Fraktion wurde der Erstarrungspunkt (s.Tafel 24 E.P.) bestimmt und hieraus nach R a s c h i g[72]) der Carbolsäuregehalt der Fraktion ermittelt. Auf die Anwendbarkeit dieser Methode wird später noch näher eingegangen. Der Carbolsäuregehalt der Fraktion

190 - 195°, die bei Zimmertemperatur nicht mehr erstarrte, wurde nach Zugabe einer gewogenen Menge reiner Carbolsäure ermittelt.

Rechnet man den Carbolsäuregehalt sämtlicher Fraktionen zusammen, so ergibt sich, daß der Carbolsäuregehalt des gesamten Phenols etwa 55 % beträgt. Es wurde also etwa derselbe Carbolsäuregehalt gefunden, wie ihn W i e g m a n n[66]) angibt.

Die vier Fraktionen wurden hierauf aus einem Glaskolben mit 35 cm langer H e m p e l kolonne fraktioniert, destilliert und in die in Tafel 25 angegebenen 6 Fraktionen zerlegt. Man sieht, daß sich der Carbolsäuregehalt in den ersten Fraktionen stark angereichert hat.

Tafel 25.

2. Destillation der Phenole.

Gesamtmenge 2970 ccm Siedebeginn 170°.

Fraktion	Vol.%	Gew.% Carbolsäure
bis 178°	1,9	flüssig
" 182°	27,5	84,4
" 185°	52,0	74,5
" 190°	72,8	48,0
" 195°	87,7	--
über 195°	5,0	--

Die erhaltenen sechs Fraktionen wurden darauf durch erneute Destillation an einer 65 cm langen, mit Glasperlen gefüllten Kolonne in 1° Fraktionen fraktioniert. Der Kolben und die Kolonne waren mit Asbestschnur doppelt umwickelt. Die Menge der einzelnen Fraktionen und ihr Car-

bolsäuregehalt ist in Tafel 26 zusammengefaßt.

Tafel 26.

3. Destillation der Phenole.

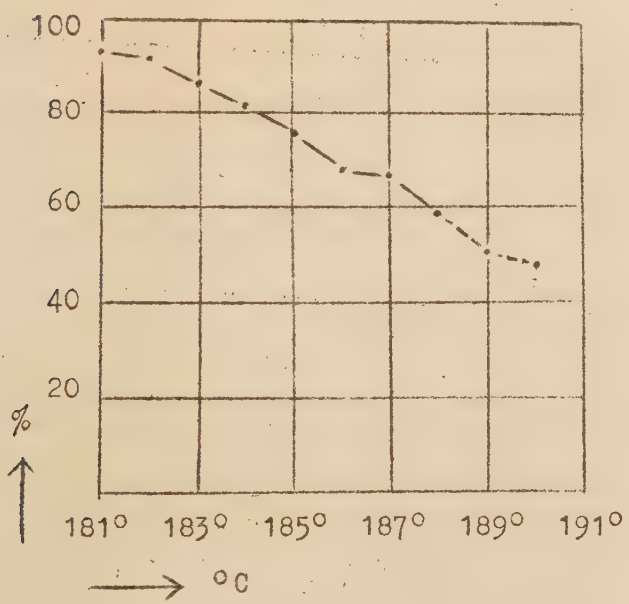
Gesamtmenge 2752 ccm Siedebeginn 175°.

Fraktion °C	ccm	Gew.% Carbolsäure
175 - 181	127	92,8
181 - 182	481	91,5
182 - 183	428	86,8
183 - 184	364	82,1
184 - 185	189	75,6
185 - 186	191	69,0
186 - 187	180	66,9
187 - 188	71	59,6
188 - 189	116	(51,1)
189 - 190	92	(47,8)
190 - 191	118	--
191 - 192	44	--
192 - 193	64	--
193 - 194	49	--
194 - 195	64	--
Rückstand + Verlust	174	

Wie aus Tafel 26 zu ersehen ist, bestehen die ersten Fraktionen fast vollständig aus Carbol-

säure. Von Fraktion zu Fraktion nimmt der Carbolsäuregehalt ab und beträgt bei der Fraktion 187 - 188° noch 59,6 %. In Abbildung 6 ist der Carbolsäuregehalt der einzelnen Fraktionen graphisch dargestellt.

Abbildung 6.



Carbolsäuregehalt der einzelnen Fraktionen (Gew.%).

Destillation des Rückstandes.

Der nach der ersten Destillation (Tafel 24) in der Teerblase zurückbleibende, über 195° sie-

dende Rückstand war eine zähe, schwarze, weichpechartige Masse. Er wurde im Vakuum destilliert. Das Ergebnis der Vakuumdestillation ist in Tafel 27 zusammengefaßt.

Tafel 27.

Destillation des Rückstandes im Vakuum.

Gesamtmenge 243 ccm, Siedebeginn 75°, Druck 12mm

Fraktion	ccm	
75 - 96°	35	flüssig
96 - 106°	27	"
106 - 130°	17	feste Ausscheidungen
130 - 140°	6	"
Rückstand + Verlust	148	

Der amorphe, feste Rückstand löste sich in Alkali zu stark gefärbten dunklen Lösungen; ferner war er in Aceton größtenteils löslich. Er erinnerte in seinen Eigenschaften an die sog. künstlichen Huminsäuren, wie sie durch Oxydation von Phenolen in alkalischer Lösung erhalten werden[73]. Man geht wohl nicht fehl, wenn man diese „huminsäureähnlichen" Substanzen als Oxydations- und Polymerisationsprodukte der höheren, vor allem der mehrwertigen, leicht wasserlöslichen Abwasserphenole, z.B. der Di- und Trioxybenzole auffaßt, die sich bekanntlich in alkalischer Lösung leicht verändern.

Analytische Untersuchungen.

Bei der analytischen Untersuchung der Abwasserphenole ergab sich sehr bald, daß die in der Literatur beschriebenen Trennungsmethoden durchaus unbefriedigend sind. Es wurde deshalb von einer ins Einzelne gehende analytischen Untersuchung Abstand genommen, und die Zusammensetzung der Abwasserphenole nur angenähert ermittelt.

Die in der Literatur empfohlenen Methoden der Trennung oder Isolierung einzelner Phenole beruhen meist auf physikalischen Unterschieden im Siedeverhalten oder in der Löslichkeit und lassen sich z.T. auch im technischen Maß mit gutem Erfolg durchführen. So werden z.B. in der Technik Carbolsäure (Kp. 182°) und o-Kresol (Kp. 189°) durch Destillation vollkommen voneinander getrennt. Aber diese Methoden versagen meistens, wenn es sich um Untersuchungen in laboratoriumsmäßigem Maßstab handelt.

Die folgenden Methoden wurden näher nachgeprüft. Bestimmung des Carbolsäuregehaltes aus dem Erstarrungspunkt. Raschig[72] hat eine empirische Tabelle aufgestellt, nach der der Carbolsäuregehalt eines Carbolsäure/Kresol-Gemisches aus seinem Erstarrungspunkt zu ermitteln ist. Diese Tabelle umfaßt den Bereich von 100 % bis 47,3 % Carbolsäure, und ist für Gemische mit technischem Kresol, d.h. dem Gemisch der Isomeren, wie sie im Steinkohlenteer vorkommen, bestimmt.

Es wurde untersucht, ob sich mit dieser Tabelle auch der Carbolsäuregehalt in Gemischen mit einem Kresol ermitteln läßt. Die einzelnen Versuchsergebnisse sind in Tafel 28 zusammengestellt.

Tafel 28.

Bestimmung des Carbolsäuregehaltes nach R a s c h i g .

Vers. No.	Carbols. g	g K r e s o l o-	m-	p-	Trikres. g	% C a r b o l s ä u r e soll	gef.	Diff.
1	8	2				80	77,0	- 3,0
2	8		2			80	77,6	- 2,4
3	8			2		80	77,0	- 3,0
4	5	5				50	63,0	+ 13,0
5	5		5			50	56,7	+ 6,7
6	5			5		50	63,4	+ 13,4
7	9				1	90	90,0	0,0
8	8				2	80	79,5	- 0,5
9	7				3	70	67,1	- 2,9
10	5				5	50	46,8	- 3,2

In den ersten drei Versuchen wurden je 8 g Carbolsäure mit je 2 g der einzelnen Kresole gemischt, geschmolzen und zum Erstarren gebracht. Aus den gefundenen Erstarrungspunkten ergibt sich nach der R a s c h i g'schen Tabelle ein zu niedriger Carbolsäuregehalt, nämlich 77,0, 77,6 und 77,0 %, während 80 % Carbolsäure eingewogen waren. Bei Anwendung von 5 g Carbolsäure und 5 g Kresol waren die Abweichungen noch größer, es wurde zuviel Carbolsäure gefunden und zwar, wie die Versuche 4 - 6 zeigen, bis zu 13,4 %. Dagegen erhält man richtige Werte, wenn man die Carbolsäure nicht mit den einzelnen Kresolen, sondern mit dem Gemisch der Kresole, wie es im Steinkohlenteer vorkommt, mischt. Die Versuche 7 - 10, die mit Carbolsäure und Trikresol ausgeführt sind, zeigen, daß der gefundene Carbolsäuregehalt umso genauer ist, je mehr Carbolsäure in dem Gemisch vorhanden ist. Deswegen ist es zweckmäßig bei einem geringeren Carbolsäuregehalt eine gewogene Menge Carbolsäure hinzuzugeben und so den Erstarrungspunkt zu bestimmen.

m-Kresolbestimmung nach R a s c h i g .

Eine Nachprüfung der m-Kresolbestimmung nach R a s c h i g [74] mit Salpeter-Schwefelsäure an Hand synthetischer m-Kresolgemische bestätigte die Zuverlässigkeit der Methode. Wie jedoch R a s c h i g schon angibt, versagt die Methode in Gegenwart von mehr als 10 % Carbolsäure oder Xylenolen.

Trennung von Carbolsäure und Kresol mit benzolsulfosaurem Natrium.

Neben dem D.R.P. 181 288[75] läßt sich die Carbolsäure von den Kresolen durch ihre verschiedene Löslichkeit in Lösungen von benzolsulfosaurem Natrium trennen. Das Gemisch von Carbolsäure und Kresol löst sich in einer konzentrierten Lösung von benzolsulfosaurem Natrium. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheiden sich die Kresole wieder aus, während die Carbolsäure in Lö-

sung bleibt. Die Nachprüfung ergab, daß bei der zu geringer Verdünnung das ausfallende Kresol Carbolsäure enthielt, während bei größerer Verdünnung die in Lösung bleibende Carbolsäure durch Kresol verunreinigt war. In keinem Falle war eine quantitative Trennung möglich. Immerhin ließ sich auf diese Weise in Gemischen mit geringem Kresolgehalt das Kresol im unlöslichen Teil stark anreichern, sodaß seine Auffindung bedeutend erleichtert wurde. Diese Methode leistete z.B. bei der Auffindung des o-Kresols im Gemisch mit 90 %iger Carbolsäure gute Dienste.

Trennung der Kresole über die Arylglykolsäuren.

Die drei Kresole können nach der von L e d e r e r[76]) vorgeschlagenen und von G l u u d und B r e u e r[77]) ausgearbeiteten Methode auf Grund der unterschiedlichen Löslichkeit ihrer Arylglykol-säuren und -salze getrennt werden. Allerdings erhält man hierbei nur Ausbeuten von 40 - 60 %, doch erwies sich die Methode zum qualitativen Nachweis der Kresole als sehr geeignet, sofern nicht höhere Phenole vorhanden sind, die den Trennungsgang stören. Erwähnt sei, daß bei einer mit einem synthetischen Gemisch der drei Kresole durchgeführten Trennung u.a. die schon von G l u u d und B r e u e r aufgefundene Säure vom Smp. 93° erhalten wurde. Es soll sich nach den genannten Autoren um einen „Mischkörper" der m-Kresoxyessigsäure handeln, der sich durch Kristallisation nicht weiter reinigen läßt.

Trennung der Phenole über die Sulfosäuren.

Eingehend wurde die von R a s c h i g[78]) aufgefundene und von B r ü c k n e r[79]) erweiterte Sulfosäure-Spaltungsmethode nachgeprüft, die nach Angabe B r ü c k n e r's nicht nur eine qualitative, sondern sogar eine quantitative Trennung der wichtigsten Phenole ermöglicht. Die Methode beruht auf den Unterschieden in der Spaltungstemperatur der einzelnen Phenolsulfosäuren. B r ü c k n e r hat in einer eingehen-

den Untersuchung die Spaltungstemperaturen sämtlicher wichtigen Phenolsulfosäuren festgelegt. Die Spaltungstemperaturen einiger Sulfosäuren nach B r ü c k n e r sind in Tafel 29 aufgeführt.

Tafel 29.

Spaltungstemperaturen einiger Phenolsulfosäuren nach B r ü c k n e r .

1-Oxybenzol-4-sulfosäure	123 - 126°
1-Methyl-2-oxybenzol-5-sulfosäure	133 - 136°
1-Methyl-3-oxybenzol-6-sulfosäure	116 - 119°
1-Methyl-4-oxybenzol-3-sulfosäure	133 - 136°

Die Trennung zweier Phenole nach der Sulfosäure-Methode geschieht in der Weise, daß man zuerst das Gemisch der Phenole (z.B. Carbolsäure und m-Kresol) sulfoniert. Das Sulfonierungsgemisch wird darauf nach Verdünnen mit Wasser bei etwa 103° mit Wasserdampf behandelt. Hierbei geht zunächst der evt. nicht sulfonierte Anteil der Phenole über. Dann wird durch geeignetes Einengen die Temperatur der Lösung auf die Spaltungstemperatur der m-Kresolsulfosäure (116 - 119°) gesteigert. Nachdem bei 116 - 119° das gesamte m-Kresol abgeblasen ist, wird durch weiteres Einengen der Lösung die Temperatur auf 123-126° erhöht und bei dieser Temperatur die abgespaltene Carbolsäure überdestilliert. Aus den Wasserdampfdestillaten werden die Phenole mit Äther extrahiert, in die Arylglykolsäuren übergeführt und gewogen.

Voraussetzung für die quantitative Trennung nach dieser Methode ist also 1. eine vollkommene

Sulfonierung des Phenols, 2. eine quantitative Wiedergewinnung der Phenole aus ihren Sulfosäuren und 3. das Vorliegen bestimmter und vor allem nach unten streng begrenzter Temperaturgebiete, in denen die Spaltung erfolgt. Daß sich die Phenole nicht quantitativ in die Arylglykolsäuren überführen lassen, soll hier außer Betracht gelassen werden. B r ü c k n e r hilft sich für die Berechnung der Phenolausbeuten damit, daß er die erhaltenen Mengen Arylglykolsäuren mit einem bestimmten Faktor multipliziert, den er aus den mit reinen Phenolen erhaltenen Ausbeuten errechnet hat.

Es wurden also folgende Fragen untersucht:

1. Mit welcher Ausbeute läßt sich ein Phenol in die Sulfosäure überführen ?
2. Inwieweit kann das Phenol durch Spaltung der Sulfosäure wiedergewonnen werden ?
3. Welche Genauigkeit besitzen die von B r ü c k n e r angegebenen Spaltungstemperaturen, d.h. tritt unterhalb dieser Temperaturen eine Spaltung der Sulfosäuren noch nicht ein ?

Die erste Frage wurde folgendermaßen untersucht: 10 g Carbolsäure wurden nach der B r ü c k n e r'schen Methode mit 10 g konz. Schwefelsäure versetzt, und das Gemisch 3 Stdn. bei 103° im Trockenschrank erhitzt. Hierauf wurde das Sulfonierungsgemisch mit Wasser verdünnt, sodaß der Siedepunkt etwa bei 103° lag, und bei dieser Temperatur Wasserdampf durchgeblasen. Der nicht sulfonierte Anteil der Carbolsäure destillierte bei dieser Temperatur im Wasserdampfstrom über. (Die Spaltungstemperatur der p-Sulfosäure liegt nach B r ü c k n e r bei 123 - 126°). Im Destillat wurde die Carbolsäure durch Titration nach K o p p e s c h a a r[80] bestimmt. Auf diese Weise wurde festgestellt, daß unter den angewandten Bedingungen 32 % der Carbolsäure abgeblasen wurden, d. h., daß höchstens 68 % der Carbolsäure sulfoniert waren. B r ü c k n e r gibt für die Sulfonie-

rung eine durchschnittliche Ausbeute von 75-80 % an. In einer Reihe eingehender Versuche wurde dann gefunden, daß man durch Erhöhung der Schwefelsäuremenge und durch Verlängerung der Sulfonierungszeit die Sulfonierung steigern kann. Es ließen sich bei Anwendung von 12 g Schwefelsäure auf 10 g Phenol und einer Sulfonierungszeit von 6 Stdn. aus dem Sulfonierungsgemisch nur noch 5% Phenol als unsulfoniert abblasen, sodaß annähernd 95 % der Carbolsäure sulfoniert waren. Die Verharzung war gering und eine Zunahme der Verharzung durch die längere Erhitzungsdauer wurde, jedenfalls bei der Carbolsäure, nicht beobachtet.

Die weitere Frage, zu welchem Anteil sich die sulfonierten Phenole spalten und durch Abblasen wiedergewinnen lassen, wurde anschließend untersucht. Hierfür wurde ebenfalls Carbolsäure verwandt, die sich im Gegensatz zu den anderen Phenolen im Destillat durch Titration nach K o p p e s c h a a r leicht bestimmen läßt. Durch das oben beschriebene, von den nichtsulfonierten Anteilen befreite Sulfonierungsgemisch wurde bei der von B r ü c k n e r angegebenen Spaltungstemperatur von 123 - 126° Wasserdampf durchgeblasen, und das übergehende Phenol im Destillat titrimetrisch bestimmt. Die Wasserdampfdestillation wurde so lange fortgesetzt, bis nur noch unbeträchtliche Phenolmengen übergingen. Es gelang hierbei, die Carbolsäure zu 88 - 95 % wiederzugewinnen. Allerdings waren hierzu verhältnismäßig große Wassermengen erforderlich und zwar umso mehr, je größer die Menge der angewandten Schwefelsäure war. Dies ist aus den Versuchen der Tafel 30 zu ersehen.

Tafel 30.

Einfluß der Schwefelsäuremenge auf die Sulfosäurespaltung.

Sulfonierung von 10 g Carbolsäure, 6 Stdn. bei 103°.

Probe	sulfoniert mit	verdünnt mit	Wassermenge um 90 % des Phenols überzudestillieren
1	20g H_2SO_4	H_2SO_4	9 Liter
2	20g "	H_2O	5 Liter
3	12g "	"	3,5 Liter

In drei Versuchen wurden je 10 g Carbolsäure 6 Stdn. mit den in Spalte 2 angegebenen Mengen Schwefelsäure sulfoniert. Nach der Sulfonierung wurde Probe 1 mit verd. Schwefelsäure, die beiden anderen Proben mit Wasser so weit verdünnt, bis der Siedepunkt des Sulfonierungsgemisches bei 103 - 104° lag. In der letzten Spalte ist die Wassermenge angegeben, die dann erforderlich war, um 90 % des sulfonierten Phenols bei der Spaltungstemperatur der Phenolsulfosäure (123 - 126°) mit Wasserdampf überzudestillieren. Man erkennt deutlich, daß bei Probe 1, welche die größte Menge Schwefelsäure enthielt, am meisten, nämlich 9 Liter Wasser benötigt wurden, um das Phenol abzublasen. Bei Anwendung von 20 g Schwefelsäure und Verdünnung mit Wasser (Probe 2) ging die gleiche Menge Phenol mit 5 Litern, und bei Verwendung von nur 12 g Schwefelsäure (Probe 3) mit 3,5 Litern Wasser über. Die Phenolkonzentration war umso höher, je weniger Schwefelsäure angewandt wurde. Der Grund ist offensichtlich darin zu sehen, daß die Spaltung der Phenol-

sulfosäure in dem Gleichgewicht:

$$\frac{\text{Phenol} \cdot \text{Schwefelsäure}}{\text{Sulfosäure} \cdot \text{Wasser}} = K$$

umso stärker zurückgedrängt wird, je mehr Schwefelsäure vorhanden ist. Um eine weitgehende und schnelle Spaltung der Sulfosäure herbeizuführen, wäre es vorteilhaft, die Schwefelsäure aus dem Gleichgewicht zu entfernen. Versuche hierzu, die Schwefelsäure z.B. als schwerlösliches Bariumsalz abzuscheiden, scheiterten jedoch daran, daß sich in Gegenwart des ausgefällten Bariumsulfats die erforderlichen Spaltungstemperaturen nicht mehr einhalten ließen.

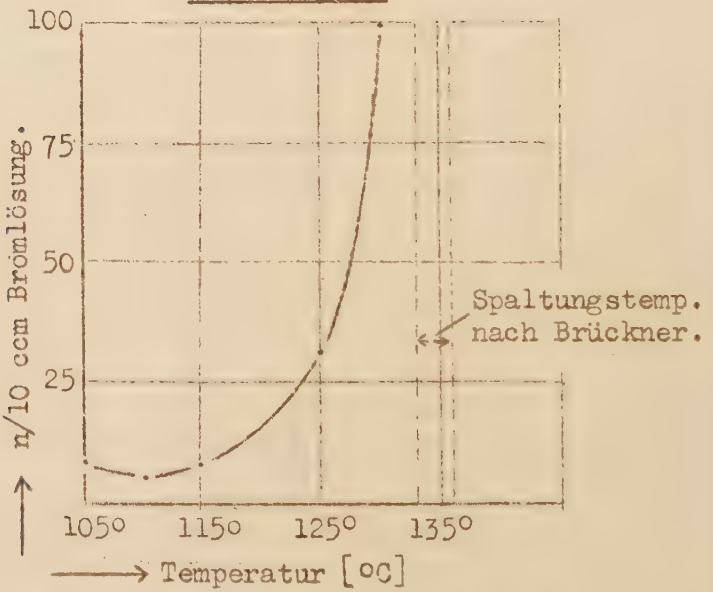
Diese Versuche haben also im ganzen ergeben, daß sich das Phenol aus der Phenolsulfosäure in annähernd befriedigender Ausbeute zwar wiedergewinnen läßt, doch sind hierzu schon bei Anwendung geringer Schwefelsäuremengen unverhältnismäßig große Mengen Destillat erforderlich, sodaß die vollständige Gewinnung des Phenols z.B. durch Ausäthern des Destillats große Schwierigkeiten machen würde. Die quantitative Bestimmung des Phenols im Destillat durch Titration nach K o p p e s c h a a r, wie sie bei den vorliegenden Versuchen angewendet wurde, ist bei Carbolsäure möglich, sie führt jedoch schon bei den Kresolen zu unrichtigen Werten.

Die Frage nach der Gültigkeit der von B r ü c k n e r angegebenen Spaltungstemperaturen wurde an einzelnen Phenolsulfosäuren auf folgende Weise nachgeprüft.

Nach Sulfonierung (s. Tafel 30 Probe 3) und Abblasen des nichtsulfonierten Teils des Phenols bei 103° wurde die Temperatur der Sulfonierungsflüssigkeit unter ständigem Durchströmen von Wasserdampf im Verlauf von 3 Stdn. bis auf 130° langsam und gleichmäßig gesteigert. Von 5 zu 5° wurden je 10 ccm des Wasserdampfdestillats mit

n/10 Bromid-Bromat-Lösung titriert. Die Titration wurde auch bei solchen Phenolen ausgeführt, die keine definierte Bromverbindung ergeben. Der Bromverbrauch erlaubt auch hier unter gleichen Titrationsbedingungen immerhin einen Rückschluß auf die Menge des übergehenden Phenols und ist jedenfalls genauer als die Prüfung mit Eisenchlorid, wie B r ü c k n e r sie ausführt*). Das Ergebnis eines Versuchs mit p-Kresolsulfosäure (1-Methyl-4-oxybenzol-3-sulfosäure) ist in Abbildung 7 dargestellt.

Abbildung 7.



Spaltung der p-Kresolsulfosäure.

*) Die Prüfung mit Eisenchlorid versagt übrigens bei Anwesenheit von freier Säure. Es ist deshalb nicht verständlich, wie B r ü c k n e r nach dieser Methode die Anwesenheit von Phenolen im stark sauren Sulfonierungsgemisch feststellen konnte.

Auf der Abszisse ist die jeweilige Temperatur der Sulfonierungsflüssigkeit aufgetragen, auf der Ordinate der Bromverbrauch in ccm einer n/10 Bromlösung bei Titration von je 10 ccm des bei der betreffenden Temperatur erhaltenen Destillats. Die Spaltungstemperatur der p-Kresolsulfosäure liegt nach B r ü c k n e r bei 133-136°. Ein genauer Beginn der Spaltung ist aus dem Kurvenverlauf nicht zu ersehen. Der Bromverbrauch steigt von 115° allmählich und von 125° an stark an. Würde man z.B. bei 130° längere Zeit destillieren, so würde ein beträchtlicher Teil des p-Kresols schon bei dieser Temperatur übergehen.

Dies ist in einem zweiten Versuch geschehen. 10 g o-Kresol, dessen Sulfosäure nach B r ü c k n e r ebenfalls erst bei 133 - 136° gespalten wird, wurden wie üblich sulfoniert, und der nichtsulfonierte Anteil bei 103° überdestilliert. Darauf wurde bei 116 - 119°, also 17° unterhalb der von B r ü c k n e r angegebenen Spaltungstemperatur, Wasserdampf durchgeblasen. Nach Ausäthern des bei dieser Temperatur erhaltenen Destillats (4 l) wurde durch Überführen des Phenols in die Arylglykolsäure 6,9 g o-Kresoxyessigsäure vom Smp. 151 - 152°, entsprechend 4,6 g o-Kresol erhalten, d.h. 46 % des angewandten o-Kresols. Da das Ausäthern und die Darstellung der Arylglykolsäure bei weitem nicht quantitativ verlaufen, ist die tatsächlich bei dieser Temperatur gespaltene Menge der o-Kresolsulfosäure sicherlich noch größer.

In einem weiteren Versuch wurde die Abtrennung des m-Kresols aus dem Gemisch der drei Kresole (Trikresol D.A.B. 4) nach der Sulfosäuremethode unternommen. Nach Sulfonierung und Destillation des nichtsulfonierten Kresols wurde das Sulfonierungsgemisch bei 116 - 119° mit Wasserdampf behandelt. Das bei dieser Temperatur erhaltene Phenol sollte nach B r ü c k n e r reines m-Kresol sein, da die Sulfosäuren des o-

und p-Kresols erst bei 133 - 136° gespalten werden. Eine Untersuchung des erhaltenen m-Kresols nach R a s c h i g (s.Seite 85) zeigte, daß 51 % aus m-Kresol bestanden. Der m-Kresolgehalt des Ausgangskresols betrug 37 %. Es war also nur eine geringfügige Anreicherung des m-Kresols von 37 auf 51 %, aber bei weitem keine quantitative Trennung eingetreten.

Dieses Ergebnis wurde noch durch einen folgenden Versuch bestätigt. Gelegentlich der später beschriebenen Untersuchung der Abwasserphenole sollte festgestellt werden, ob eine unterhalb 190° siedende Fraktion schon m-Kresol enthielt. Da die R a s c h i g'sche m-Kresolbestimmung wegen des hohen Carbolsäuregehaltes hier nicht anzuwenden war, wurde die Sulfosäuremethode benutzt.

Durch das Sulfonierungsgemisch wurde nach Abblasen des nichtsulfonierten Phenols bei der Spaltungstemperatur der m-Kresolsulfosäure (116-119°) Wasserdampf geblasen. Das bei dieser Temperatur übergehende Phenol enthielt kein m-Kresol, sondern o-Kresol (nachgewiesen als o-Kresoxyessigsäure) und Carbolsäure (nachgewiesen als Tribromverbindung), deren Sulfosäuren nach B r ü c k n e r erst bei 133 - 136° bezw. 123-126° gespalten werden.

Daß die nach der Methode von B r ü c k n e r aus Phenolgemischen erhaltenen Phenole nicht einheitlich sind, haben übrigens schon H o l z m a n n und von P i l a t[81], sowie R u h e m a n n[82] erwähnt.

Zusammenfassend hat also die Nachprüfung der Sulfosäuremethode von B r ü c k n e r ergeben, daß zwar die Sulfonierung und die Wiedergewinnung einzelner Phenole aus den Sulfosäuren durchführbar erscheint, daß aber eine quantitative Trennung der Phenole aus einem Phenolgemisch nicht erreicht wird.

Nachweis einzelner Abwasserphenole.

Da, wie aus dem vorhergehenden hervorgeht, eine quantitative Trennungsmethode für Phenole nicht besteht, wurden bei der folgenden Untersuchung der Abwasserphenole einzelne Phenole nur qualitativ nachgewiesen.

Die Carbolsäure wurde durch wiederholte Destillation gereinigt. (Benzoat Smp. 68 - 69°, Diphenylurethan Smp. 104 - 105°[83]), Phenoxyessigsäure Smp. 98 - 99°).

Der Nachweis des o-Kresols erfolgte in einer bei 183 - 184° gewonnenen, im übrigen fast ausschließlich aus Carbolsäure bestehenden Fraktion der Phenole. Mittels der beschriebenen (S. 85) Na-Benzolsulfosäuremethode gelang es, das o-Kresol im unlöslichen Phenolanteil weitgehend anzureichern, sodaß es als o-Kresoxyessigsäure nachgewiesen werden konnte.

40 g der Fraktion wurden mit 12 g benzolsulfosaurem Natrium und 50 ccm Wasser gelöst. Nach Verdünnen mit 500 ccm Wasser schied die anfänglich klare Lösung nach einiger Zeit 2,5 g eines braunen Öles aus, das nach der von Brückner abgeänderten Methode in die Arylglykolsäure übergeführt wurde. Die erhaltene o-Kresoxyessigsäure schmolz nach einmaligem Umlösen aus Alkohol/Wasser bei 147 - 150°, der Mischschmelzpunkt mit reiner Substanz (150 - 151°) lag bei 148 - 151°.

m-Kresol wurde in den von 106 - 140° bei 12 mm siedenden Phenolen nachgewiesen. Nach Überführung der Phenole in die Arylglykolsäuren konnte die m-Kresoxyessigsäure, die anscheinend leichter sublimiert als die anderen Säuren durch Sublimation bei 20 mm Druck aus dem Säuregemisch abgetrennt werden. Sie schmolz bei 97 - 102°. (Mischschmelzpunkt mit reiner Kresoxyessigsäure

(102 - 103°) bei 100 - 102°.)

Der Nachweis des p-Kresols in der gleichen Fraktion nach der Methode von G l u u d und B r e u e r[77] über das schwerlösliche Natriumsalz gelang nicht einwandfrei.

Die bei 112 mm von 106 - 140° übergehenden Fraktionen schieden nach mehrtägigem Stehen feine weiße Kristalle ab. Diese Fraktionen wurden auf die Anwesenheit von 1,3,5-Xylenol geprüft. Die Sulfosäure des 1,3,5-Xylenols wird nach B r ü c k n e r, sofern sie überhaupt entsteht, schon bei 100° gespalten. Um eine Verunreinigung des 1,3,5-Xylenols mit nichtsulfonierten Anteilen anderer Phenole zu vermeiden, wurde die Schwefelsäuremenge und die Sulfonierungsdauer nach den früheren Erfahrungen so gewählt, daß eine möglichst vollständige Sulfonierung eintrat.

25 g der genannten Fraktionen wurden mit 46 g konz. Schwefelsäure 6 Stdn. im Trockenschrank auf 103° erhitzt. Nach Erkalten wurden etwa 100 ccm Wasser hinzugefügt, sodaß der Siedepunkt des Gemisches etwa bei 103° lag. Das bei dieser Temperatur erhaltene Destillat war milchig trübe; teilweise blieben Öltröpfchen im Kühler hängen. Das überdestillierte Phenol wurde aus dem Destillat mit Äther extrahiert. Nach Trocknen und Verdampfen des Äthers schied sich das 1,3,5-Xylenol in nadelförmigen Kristallen aus. Es wurde von geringen öligen Beimengungen durch Absaugen befreit und schmolz nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther (50 - 60°) bei 64°; (Mischschmelzpunkt mit reiner Substanz (64°) bei 64 - 65°).

Aus dem hinterbleibenden Gemisch der Sulfosäuren, wurden die noch anwesenden Phenole bei 145 - 150° überdestilliert; doch gelang es weder das 1,4,2- noch das 1,3,4-Xylenol nach dem Verfahren der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich[84] in diesen Phenolen nachzuweisen.

Zusammenfassend hat die beschriebene orientierende Untersuchung gezeigt, daß die Abwasserphenole der Kokerei Thyssen vorwiegend Carbolsäure und ferner in geringer Menge o-Kresol, m-Kresol und 1,3,5-Xylenol enthielten. Auch waren Säuren in einer Menge von 0,2 % der Rohphenole vorhanden.

B. Katalytische Reduktion der Abwasserphenole Thyssen.

Die im vorhergehenden beschriebenen Abwasserphenole Thyssen (180 - 200°) wurden bei gewöhnlichem Druck auf die in Teil I der Arbeit beschriebene Weise zu Benzolkohlenwasserstoffen reduziert. Hierzu diente ein Molybdän-Trägerkontakt mit 30 % Oxyd. Die Reduktion wurde in der auf Seite 4 angegebenen Apparatur ausgeführt.

Wie aus Tafel 31 zu ersehen ist, wurden bei 380° im Verlauf von 440 Stdn. 2855 ccm Phenol durchgesetzt. Hierbei wurde der Katalysator zweimal erneuert.

Tafel 31.

Reduktion der Abwasserphenole Thyssen an MoO_3 mit Wasserstoff.

Temperatur	380°
Versuchsdauer	440 Stdn.
Molybdän-Trägerkontakt (30%) 190g =	ca. 60 g Oxyd
H_2-Strömungsgeschwindigkeit	10 l/Stde.
Mol-Verhältnis: Phenol : H_2	ca. 1 : 10
Übergeleitete Phenolmenge	2885 ccm
Mittlerer Durchsatz	6,5 ccm/Stde.
Mittlerer Umsatz	66 %
Kohlenwasserstoffe	1890 ccm
Wasser	235 ccm

Der Umsatz betrug anfänglich 97 %, im Mittel 66 % bei einer stündlichen Phenolmenge von 6,5 ccm. Ein Unterschied in der katalytischen Reduzierbarkeit gegenüber den früher untersuchten Phenolen wurde nicht beobachtet.

Untersuchung der Kohlenwasserstoffe.

Das Kondensat wurde, wie früher beschrieben, mit Natronlauge ausgeschüttelt. Die Rohkohlenwasserstoffe (D_4^{15} = 0,912) zeigten folgenden Siedeverlauf:

Gesamtmenge 1890 ccm Siedebeginn 76°

bis	80°	1 Vol. %
"	90°	9 "
"	100°	48 "
"	110°	63 "
"	125°	74 "
"	150°	79 "
"	180°	85 "

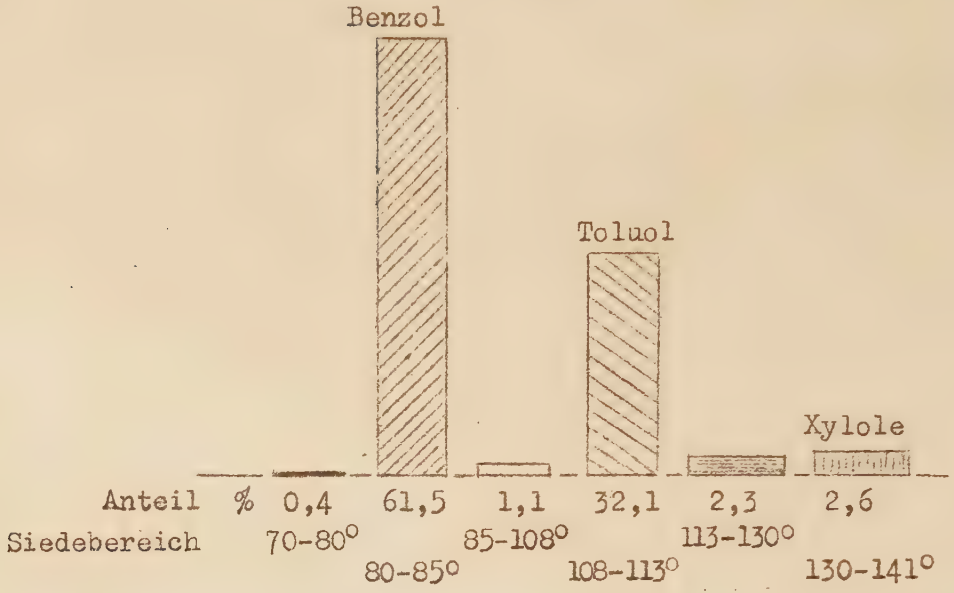
Die über 180° siedenden Verbindungen wurden nicht untersucht.

Zur weiteren Trennung wurden die bis 180° siedenden Kohlenwasserstoffe durch Destillation an einer 65 cm langen Hempel-Kolonne in eine Benzol- (bis 95°), eine Toluol- (bis 113°) und in eine Xylol-Fraktion (141°) zerlegt. Die Gesamtmengen dieser bis 141° siedenden Fraktionen betrugen 95 % der bis 180° überdestillierten Kohlenwasserstoffe, das entspricht etwa 81 % der gesamten erhaltenen Kohlenwasserstoffe.

Die drei Fraktionen wurden darauf an einer zweiteiligen Widmer-Kolonne (85 cm Länge) viermal fraktioniert, bis innerhalb weniger Grade siedende Fraktionen erhalten wurden.

Nach endgültiger Fraktionierung waren die bis 141° siedenden Kohlenwasserstoffe in sechs Fraktionen zerlegt, deren Mengenverhältnisse Abbildung 8 veranschaulicht.

Abbildung 8.



Zusammensetzung der bis 141° siedenden Kohlenwasserstoffe.

Der größte Teil der bis 141° siedenden Kohlenwasserstoffe bestand demnach aus Benzol. Mengenmäßig folgt dann mit 32 % das Toluol. Der Benzolgehalt der Kohlenwasserstoffe entspricht etwa dem Carbolsäuregehalt (ca. 55 %) der Phenole. Sehr zurück treten gegenüber Benzol und Toluol die Xylole mit 2 - 3 %.

Im einzelnen zeigte die Benzol- und Toluol-Fraktion die in Tafel 32 angegebenen Eigenschaften, aus denen hervorgeht, daß es sich auch hier, wie bei den früher untersuchten Benzolkohlenwasserstoffen, um fast reine aromatische Kohlenwasserstoffe handelt.

Tafel 32.

Untersuchung der Benzol- und Toluolfraktion.

Fraktion	D_4^{15}	Jodzahl Wijs	In P_2O_5/H_2SO_4
Benzol (80-85°)	0,879	9,92	löslich
Toluol (108-113°)	0,872	3,01	löslich

Im übrigen kann auf das früher über die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe Gesagte verwiesen werden.

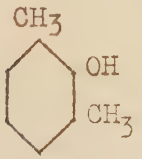
Eingehender wurde die Xylolfraktion untersucht. 10 g der Xylolfraktion (130-141°) in 750 ccm Wasser wurden nach Ullmann und Uzbachian[85]) bei 95° in einer Rührapparatur unter allmählicher Zugabe von 63 g Kaliumpermanganat innerhalb 11 Stdn. oxydiert. Der ausgeschiedene Braunstein wurde mit Oxalsäure in Lösung gebracht. Durch Abfiltrieren der Lösung wurden 7,2 g in Wasser unlösliche Säuren erhalten. Ihr Schmelzpunkt lag über 200°, das Äquivalentgewicht betrug 85 und entsprach ungefähr dem Wert für eine Benzol-

dicarbonsäure (Phthalsäure 84).

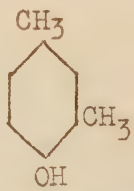
Zur Identifizierung wurden die Säuren mit Methylalkohol verestert. 5 g der wasserunlöslichen Säuren wurden mit 50 ccm Methylalkohol unter ständigem Durchleiten von Salzsäuregas zum Sieden erhitzt. Das beim Abkühlen ausfallende Rohprodukt hatte einen Schmelzpunkt von 60 - 62°. Ein Teil wurde im Vakuum sublimiert und durch Mischschmelzpunkt (65°) als m-Phthalyäuredimethylester identifiziert. In der Fraktion war also m-Xylol zugegen.

Die in der Lösung hinterbleibenden Säuren wurden mit Äther extrahiert und mit Wasserdampf überdestilliert. Dabei ging eine geringe Menge Benzoesäure (Smp. 121-122°) über. Die nicht mit Wasserdampf flüchtigen Säuren gaben die charakteristische Fluoresceinreaktion. Sie wurden bei 20 mm Druck zunächst bei 120° sublimiert. Hierbei sublimierte noch eine geringe Menge Benzoesäure über. Darauf wurde die Sublimationstemperatur auf 160-170° erhöht, und bei dieser Temperatur o-Phthalsäureanhydrid erhalten. (Smp. 126 - 128°, Mischsmp. 129 - 130°).

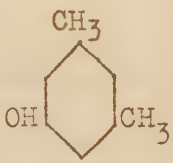
Aus der von 130 - 141° siedenden Fraktion der Kohlenwasserstoffe wurden also durch Oxydation m-Phthalsäure, o-Phthalsäure und Benzoesäure erhalten. Ein sicherer Schluß auf das zu Grunde liegende Phenol ist wegen der unbekannten Stellung der Hydroxylgruppe nicht möglich. Der der m-Phthalsäure entsprechende Kohlenwasserstoff, das m-Xylol, kann durch Reduktion folgender drei Xylenole entstanden sein:



1,3,2-Xylenol



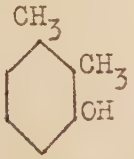
1,3,4-Xylenol



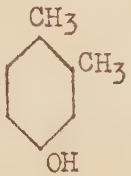
1,3,5-Xylenol

Von diesen wurde das 1,3,5-Xylenol aus den Abwasserphenolen isoliert.

Die aufgefundene o-Phthalsäure entspricht dem o-Xylol, das seinerseits auf folgende zwei Xylenole zurückgeführt werden kann:



1,2,3-Xylenol



1,2,4-Xylenol

Ob die in der Fraktion aufgefundene Benzoesäure, die durch Oxydation eines Kohlenwasserstoffes mit nur einer Seitenkette entstanden ist, auf das bei 136° siedende Äthylbenzol und weiter auf ein Äthylphenol zurückzuführen ist, läßt sich auf Grund dieser Beweisführung nicht entscheiden.

C. Reduktion der Abwasserphenole Bismarck.

Zum Vergleich wurde noch eine weitere Phenolatlauge aus der Entphenolungsanlage der Zeche Bismarck zur Untersuchung herangezogen. Die Phenole wurden durch Schwefelsäure aus der Lauge in Freiheit gesetzt und destilliert.

Tafel 33.

Siedeverlauf der Abwasserphenole Bismarck.

Angewandt 700 ccm Siedebeginn 175°

Fraktion	Vol.%
bis 180°	2
" 190°	57
" 195°	75
" 210°	91

Bis 190° gingen 57 % über. Betrachtet man diesen Teil als Carbolsäure, so besteht zwischen den Abwasserphenolen der Zeche Bismarck und den vorher untersuchten der Zeche Thyssen (55 %) eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung im Carbolsäuregehalt.

Die Abwasserphenole wurden wie im vorigen Versuch katalytisch mit Wasserstoff reduziert, und zwar wurde diesmal ein geschmolzener MoO_3-Pulverkontakt benutzt, der bei den früheren Untersuchungen hinsichtlich der Haltbarkeit und des Reinheitsgrad der entstehenden Kohlenwasserstoffe gute Ergebnisse geliefert hatte. Die Versuchsbedingungen sind aus der Tafel 34 zu ersehen. Auf die Versuchsbedingungen braucht im einzelnen nicht näher eingegangen zu werden, da sie sich

von den früheren nicht unterscheiden.

Die erhaltenen Rohbenzole hatten infolge der Anwendung von geschmolzenem Molybdäntrioxyd einen höheren Reinheitsgrad als die im vorigen Versuch erhaltenen Kohlenwasserstoffe. Bis 141° gingen bereits 91 % über, während im vorigen Versuch bis 150° erst 79 % überdestillierten.

Tafel 34.

Reduktion der Abwasserphenole Bismarck mit Wasserstoff am geschmolzenen Molybdänoxyd-Katalysator.

Temperatur		380°
Versuchsdauer		72 Stdn.
MoO_3-Katalysator (geschmolzen)		135 g
H_2-Strömungsgeschwindigkeit		10 l/Stde.
Mol-Verhältnis : Phenol : H_2		ca. 1 : 10
Mittlerer Durchsatz		6,4 g/Stde.
Mittlerer Umsatz		75,3 %
Reaktionsprodukte	Öl	437 ccm
	Wasser	67 ccm

Im übrigen war ihr Verhalten im ganzen sehr ähnlich. Siedeverhalten und Dichten gehen aus Tafel 35 hervor.

Tafel 35.

Siedeverhalten und Dichte der aus Abwasserphenolen Bismarck gewonnenen Kohlenwasserstoffe.

Angewandt 252 ccm Siedebeginn 79°

Fraktion	Volum %	D_4^{15}
bis 87°	40	0,880
" 95°	54	0,879
" 120°	85	0,872
" 141°	91	0,868

Von einer weiteren Untersuchung der Kohlenwasserstoffe wurde abgesehen.

D. Aminierung der Abwasserphenole Thyssen.

Schließlich wurde noch die katalytische Umwandlung der aus der technischen Phenolatlauge der Kokerei Thyssen gewonnenen Phenole in Anilin und seine Homologen untersucht. Die Umsetzung wurde in der auf Seite 56 beschriebenen Apparatur in Gegenwart eines Aluminiumoxyd-Katalysators bei 10 at Druck vorgenommen. Die einzelnen Versuchsbedingungen sind aus Tafel 36 zu ersehen.

Tafel 36.

Aminierung der Abwasserphenole Thyssen.

Temperatur	450°
Druck	10 at
Versuchsdauer	46 Stdn.
Aluminiumoxyd-Katalysator	60 g
NH_3-Strömungsgeschwindigkeit	10 l/Stde.
Mol-Verhältnis: Phenol : NH_3	ca. 1 : 4
Mittlerer Durchsatz	8,7 g/Stde.
Mittlerer Umsatz	94 %

Der mittlere Umsatz betrug 94 %. Ein so hoher Umsatz ist früher selbst mit reinen Phenolen kaum erreicht worden. Anscheinend ist das Ergebnis auf die hier angewandte günstige Darstellungsart des Katalysators zurückzuführen. Der Katalysator war nämlich nicht wie früher 5 Stdn., sondern 15 Stdn. im Luftstrom bei 400° erhitzt worden. Schon früher wurde, wie erwähnt, beobachtet, daß ein mit Luft regenerierter Katalysator bisweilen wirksamer war als ein frischer Kontakt.

Die Hauptmenge der Amine wurde mit Wasserdampf

aus der alkalischen Lösung abgeblasen. Dabei zeigte sich, daß nur eine geringe Menge hochsiedender Nebenprodukte entstanden war. Das überdestillierte Amin wurde im Scheidetrichter abgetrennt und der im Destillat gelöste Anteil wurde mit Äther extrahiert. Das getrocknete Rohamin (D_4^{15} = 1,014) zeigte folgendes Siedeverhalten:

Gesamtmenge 135 ccm Siedebeginn 175°

bis	185°	4 Vol.%
"	190°	70 "
"	195°	89 "
"	210°	99 "

Die Dichte der Fraktion 185 - 190° betrug 1,019 bei 15°. Entsprechend der Zusammensetzung der Abwasserphenole besteht die Hauptmenge der Amine, wie aus der Siedeanalyse hervorgeht, aus Anilin. Eine genauere Untersuchung der erhaltenen Amine erübrigte sich, da auf Grund der Zusammensetzung der Abwasserphenole an dem Vorhandensein von Anilin, Toluidinen und Xylidinen kein Zweifel bestand.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit behandelt in Teil I, der sich an eine frühere Arbeit des hiesigen Instituts anschließt, die katalytische Reduktion der Phenole bei gewöhnlichem Druck. In diesem Teil wurde die Herstellung dauerhafter Katalysatoren und die Verwendbarkeit technischer Gase für die Phenolreduktion untersucht. Es wurde gefunden, daß das geschmolzene Molybdäntrioxyd und die Oxyde des Vanadiums Katalysatoren von gesteigerter Haltbarkeit darstellen. Weiterhin erwies sich ein Eisen-Kupfer-Metall-Katalysator für die Phenolreduktion bei gewöhnlichem Druck als geeignet, er war durch Schwefelwasserstoff nicht vergiftbar. Von den untersuchten technischen Gasen wie Kohlenoxyd, angefeuchtetes Kohlenoxyd, Gichtgas und wassergasartige Gemische zeigte ein Kohlenoxyd-Wasserstoff (1 : 1)-Gemisch (Wassergas) sowohl hinsichtlich der Haltbarkeit des Katalysators wie auch hinsichtlich der Reinheit der erhaltenen Kohlenwasserstoffe die besten Ergebnisse.

In Teil II der Arbeit wurde die katalytische Umwandlung von Phenolen mit Ammoniak zu Aminen zunächst bei gewöhnlichem Druck untersucht. Aus der großen Reihe der untersuchten Katalysatoren lieferte Aluminiumoxyd die besten Ausbeuten. Mit diesem Katalysator konnten die drei Kresole zu 65 - 81 %, das 1,4,2-Xylenol zu 45 %, die Carbolsäure dagegen nur zu 21 % in das entsprechende Amin umgewandelt werden. Bei Anwendung eines geringen Überdruckes von 5 - 10 at ließen sich sämtliche untersuchten Phenole und Phenolgemische mit Ausbeuten von 85 - 95 % zu Aminen umsetzen.

In Teil III der Arbeit wurde ein neuerdings in den Vordergrund tretendes technisches Phenolgemisch, die sog. Abwasserphenole auf ihre Zusam-

mensetzung untersucht. Dabei wurde gleichzeitig eine Reihe bestehender Untersuchungsmethoden für Phenole nachgeprüft. Weiterhin wurden die Abwasserphenole nach den in Teil I und II beschriebenen Methoden in Benzolkohlenwasserstoffe und in aromatische Amine umgewandelt.

Die untersuchten Phenolatlaugen wurden durch die Emschergenossenschaft von den Vereinigten Stahlwerken Zentralkokerei Friedrich Thyssen, Hamborn und der Deutschen Erdöl A.-G. Zeche Graf Bismarck entgegenkommenderweise zur Verfügung gestellt.

Die technischen Kresole (Trikresol) und die hochsiedenden Phenole stammten von der Gesellschaft für Teerverwertung Duisburg-Meiderich.

Den genannten Firmen sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Literatur.

1) Franz Fischer, Th. Bahr, A.J. Petrick, Brennstoff-Chem. 13, 45 (1932).
2) Th. Bahr und A.J. Petrick, Brennstoff-Chem. 14, 161 (1933)
3) Th. Bahr und A.J. Petrick, Brennstoff-Chem. 14, 187 (1933)
4) A.J. Petrick, Dissertation Berlin T.-H. 1932.
5) Kling und Florentin, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 193, 859 (1931)
6) E. Groschuff, Z. anorg. Chem. 58, 113 (1908)
7) Vgl. Franz Fischer und Tropsch, Gesammelte Abh. Kenntnis Kohle 10, 342 (1930)
8) Vgl. Matignon, Chemiker-Ztg. 29, 986 (1905)
9) Beschreibung Helv. chim. Acta 7, 59 (1924)
10) Vgl. Holde, Untersuchungen der Kohlenwasserstofföle und Fette S. 566 (1918)
11) Vgl. Abegg's Handbuch der anorg. Chem. III, 3, S. 709 (1907)
12) Vgl. Abegg's Handbuch der anorg. Chem. III, 3, S. 738 (1907)
13) Stadnikow, Gawrilow und Winogradow, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 2428 (1925); Brennstoff-Chem. 7, 7 (1926)
14) ref. Chem. Ztrbl. 1930, II, 2342.
15) Franz Fischer und Tropsch, Brennstoff-Chem. 7, 97 (1926)
16) Franz Fischer und Koch, Brennstoff-Chem. 13, 428 (1932)
17) Franz Fischer, Schrader und Ehrhardt, Gesammelte Abh. Kenntnis Kohle 4, 388 (1919)
18) Franz Fischer, Schrader, Zerbe, Gesammelte Abh. Kenntnis Kohle 6, 138 (1921)
19) Campardou, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 184, 828 (1927)
20) Fuel Research Board, General Report März 1931, S. 49.

21) D.R.P. 554 634, ref.Chem. Ztrbl. 1932, II, 2369.
22) Connor, Folkers und Adkins, J.Amer. chem. Soc. 54, 1138 (1932)
23) Sabatier und Mailhe, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 151, 494 (1910)
24) Reinders, Z. physik. Chem. 130, 405 (1927)
25) Vgl. Hilditch, Die Katalyse in der angewandten Chemie (1932) S. 74.
26) Franz Fischer und Tropsch, Gesammelte Abh. Kenntnis Kohle 10, 372, 374, 382, (1930)
27) Vgl. A.J. Petrick, Dissertation Berlin T.H. 1932 S. 45.
28) Briner, Ferrero und de Luserna, Helv. chim. Acta 7, 282 (1924)
29) R. Meyer und Tanzen, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 3198 (1913)
30) R. Meyer und W. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 51, 1574, 1584 (1918)
31) Franz Fischer, Schrader und Meyer, Gesammelte Abh. Kenntnis Kohle 5, 420 (1920)
32) J.P. Wibaut, Ber.dtsch.chem.Ges. 50, 541 (1917)
33) Laurent, J. prakt. Chem. (alte Folge) 32, 286 (1844)
34) Berthelot, Bull Soc. chim. France 13, 314, (1870)
35) Dusart und Bardi, ref.Ber. dtsch. chem. Ges. 5, 215 (1872)
36) Girard und de Laire, ref. Ber. dtsch. chem. Ges. 5, 296 (1872)
37) Drechsel, ref. Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 2902 (1886)
38) Merz und Weith, Ber. dtsch. chem. Ges. 13, 1298 (1880)
39) Merz und Müller, Ber. dtsch. chem.Ges. 19, 2901 (1886); 20, 544 (1887)
40) Müller, Ber.dtsch.chem.Ges. 20, 1039 (1887)

41) Sabatier, Die Katalyse (1927) S. 223-225.
42) Eugenja und Smolenski, ref. Chem. Ztrbl. 1923, III, 204.
43) Brown und Reid, J. physic. Chem. 28, 1067 (1924)
44) Dorrel, J. chem. Soc. London 127, 2399 (1925)
45) Davis und Elderfield, J.Amer. chem. Soc. 50, 1786 (1928)
46) Briner und Gandillon, Helv. chim. Acta 14, 1283 (1932)
47) E.P. 314 872; ref. Chem. Ztrbl. 1930, I, 1052.
48) A.P. 1 799 722; ref. Chem. Ztrbl. 1931, II, 121.
49) F.P. 687 398; ref. Chem. Ztrbl. 1931, II,121.
50) A.M. Howald und Lowy, Ind. Engng. Chem. 15, 397 (1923)
51) D.R.P. 14 612 (1880); Friedl. I, 411.
52) E.P. 310 871; ref. Chem. Ztrbl. 1930, I, 2312.
53) Sabatier, Die Katalyse (1927) S. 240.
54) Briner, Ferrero und Paillard, Helv. chim. Acta 9, 956 (1926)
55) Über die Zusammensetzung des Titannitrats, siehe Gmelin-Kraut III, 1, S. 47 (1912)
56) F. P. 717 538; Schw. P. 155 451; D.R.P. 564 436.
57) Vgl. Gmelins Handbuch anorg. Chem. (1929) 59 B. S. 215.
58) Graebe, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 1778 (1901)
59) Schaumann, Ber. dtsch. chem. Ges. 11, 1538 (1878)
60) Plug, Liebigs Ann. 255, 169 (1889)
61) Cawley, Fuel Sci. Pract. 12, 29 (1933)
62) D.R.P. 570 365, ausgegeben am 26.I.1933.
63) Meyer und Tanzen, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 3187 (1913)

54) Meyer und Wesche, Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 425 (1917)
55) Sabatier und Gaudion, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 165, 226, 312, (1917)
56) Wiegmann, Glückauf 64, 397, 605 (1928); 68, 33 (1932); Brennstoff-Chem. 11, 285 (1930)
57) Hoening, Angew. Chem. 42, 325 (1929)
58) Prahl, Glückauf 64, 1359 (1928)
59) Prüss, Glückauf 61, 500 (1925); Gas- u. Wasserfach 72, 791 (1929)
70) Weindel, Glückauf 63, 401 (1927); 64 498 (1928)
71) Raschig, Angew. Chem. 40, 897 (1927)
72) Vgl. F. Fischer und Gröppel, Gesammelte Abh. Kenntnis Kohle 2, 178 (1918)
73) Eller und Koch, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1469 (1920)
74) Raschig, Angew. Chem. 13, 759 (1900)
75) D.R.P. 181 288, Friedl. VIII, 926, 1905/07.
76) D.R.P. 79 514, Friedl. IV, 91, 1894/97.
77) Gluud und Breuer, Gesammelte Abh. Kenntnis Kohle 2, 250 (1918)
78) D.R.P. 114 975, Friedl. VI, 108, 1900/02.
79) Brückner, Von den Mineralölen und Kohlen 1, 179 (1928)
80) Treadwell, Lehrbuch analyt. Chem. II, 596 (1917)
81) Holzmann und v. Pilat, Brennstoff-Chem. 11, 411 (1930)
82) Erdöl u. Teer 5, 455 (1929)
83) Herzog, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 1831 (1907)
84) D.R.P. 447 540, Friedl. XV, 257 (1928).
85) Ullmann und Uzbachian, Ber. dtsch. chem.Ges. 36, 1798 (1903).

Die vorstehende Arbeit wurde im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr vom Januar 1932 bis Juli 1933 mit den Mitteln des Instituts ausgeführt.

Dem Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung, Herrn Geh. Regierungsrat Professor Dr. Franz F i s c h e r, der mir in entgegenkommender Weise die Durchführung der Arbeit ermöglichte, bin ich für die Anregung zu dem bearbeiteten Thema, für seine wertvollen Ratschläge sowie für das mir stets bewiesene Interesse zu großem Dank verpflichtet.

Auch Herrn Dr. Th. B a h r , der mich bei der Ausführung der Arbeit jederzeit bereitwilligst mit Rat und Tat unterstützte, möchte ich meinen wärmsten Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Ich, Karl W i e d e k i n g, bin am 23. 10. 09 in Mülheim-Ruhr geboren.

Ich besuchte das Gymnasium Paulinum zu Münster i.Westf. bis einschließlich Quarta und anschließend das Realgymnasium zu Mülheim-Ruhr, an dem ich im Jahre 1928 die Reifeprüfung ablegte.

In demselben Jahre ging ich an die Universität Innsbruck und im nächsten Jahre an die Universität Münster, um Chemie zu studieren. Nach fünfsemestrigem Studium bestand ich dort das 1. Verbandsexamen und nach siebensemestrigem Studium, im November 1931, das 2. Verbandsexamen.

Seit Januar 1932 bin ich im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit beschäftigt.